

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114545

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

G03G 5/147

G03G 9/08

G03G 15/16

(21)Application number : 2002-219924

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.05.1995

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI

ASHIBE TSUNENORI

NAKAZAWA AKIHIKO

TANAKA ATSUSHI

KUSABA TAKASHI

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which remarkably high transfer efficiency is obtained.

SOLUTION: In this image forming method, a toner image formed on a 1st image carrier is transferred to an intermediate transfer body and then transferred to a 2nd image carrier further. In the method, the water contact angle of the surface of the intermediate transfer body is $\geq 60^\circ$ and the slide resistance thereof is ≤ 200 g, and toner has toner particles obtained by dispersing at least a colorant in binding resin and inorganic impalpable powder, the value of the shape factor SF-1 of the toner is $110 < SF-1 \leq 180$, the value of the shape factor SF-2 is $110 < SF-2 \leq 140$ and the value of $\{(SF-2)-100\}/\{(SF-1)-100\}$ is ≤ 1.0 , then at least one color toner out of the toner is magnetic toner incorporating 30 to 200 mass parts of magnetic substance to 100 mass parts of binding resin, and the magnetic toner satisfies $120 \leq SF-1 \leq 160$ and $115 \leq SF-2 \leq 140$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-19049

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.09.2004

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the image formation approach further imprinted on the 2nd image support after imprinting the toner image formed on the 1st image support on a middle imprint object The contact angle of the water of this middle imprint body surface is 60 degrees or more, and skid resistance is 200g or less. And this toner is a toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding resin, and non-subtlety fine particles. For the value of shape factor SF-1 measured with the image-analysis equipment of this toner, the value of $110 < SF-1 \leq 180$ and SF-2 is [the value of $2 \leq 140$ and $110 < SF - ((SF-2) - 100) / ((SF-1) - 100)$] 1.0 or less.

Among these toners, and the toner of at least 1 color The image formation approach that it is a magnetic toner containing the magnetic substance 30 - the 200 mass sections, and the value of SF-1 measured with the image-analysis equipment of this magnetic toner is characterized by the value of $120 \leq SF-1 \leq 160$ and SF-2 being $115 \leq SF-2 \leq 140$ to the binding resin 100 mass section.

[Claim 2] The image formation approach according to claim 1 that said middle imprint object is the roller which has an elastic layer.

[Claim 3] The image formation approach according to claim 2 that said middle imprint object is the roller which has an elastic layer and an enveloping layer.

[Claim 4] The image formation approach according to claim 1 to 3 that it is the photoconductor drum which has a sensitization layer on a conductive rigid-body roller, and said middle imprint object is the rigid-body roller which has an elastic layer, and said 1st image support is an object for electrophotography.

[Claim 5] The image formation approach according to claim 4 which it has the surface layer in which said photoconductor drum contains a fluoro-resin particle, and is an object for electrophotography.

[Claim 6] The image formation approach according to claim 1 to 5 that the relation of the specific surface area S_b (m^2/cm^3) per [which was measured by the BET adsorption method of said toner] unit volume and the specific surface area S_t per [which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball] unit volume (m^2/cm^3) is $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$ and $S_b = S_t \times 1.5 \pm 1.5$.

[Claim 7] The image formation approach according to claim 1 to 6 that the values of $((SF-2) - 100) / ((SF-1) - 100)$ are 0.20-0.90. [of said toner]

[Claim 8] The image formation approach according to claim 1 to 7 which are one or more sorts of non-subtlety fine particles chosen from the group which the non-subtlety fine particles contained in said toner become from a titania, an alumina, and a silica.

[Claim 9] The image formation approach according to claim 1 to 8 by which hydrophobing processing of the non-subtlety fine particles contained in said toner is carried out.

[Claim 10] The image formation approach according to claim 9 which the non-subtlety fine particles which are contained in said toner, and by which hydrophobing processing was carried out process by silicone oil at least.

[Claim 11] The image formation approach according to claim 1 to 10 that the primary particle size of the non-subtlety fine particles contained in said toner is 30nm or less, and said toner contains pulverized coal with a primary particle size of 50nm or more further.

[Claim 12] The image formation approach according to claim 11 that the pulverized coal 50nm or more contained in said toner is non-subtlety fine particles.

[Claim 13] The image formation approach according to claim 1 to 12 that the specific surface area per [which was measured by the BET adsorption method of said toner particle] volume is $1.2-2.5 m^2/cm^3$.

[Claim 14] The image formation approach according to claim 1 to 13 that the rate of addition pore surface ratio of the 1nm - 100nm pore of said toner particle is 60%, and a pore radius is 3.5nm or less.

[Claim 15] The image formation approach according to claim 1 to 14 that the surface layer of said middle imprint object is doing 20-80 mass % content of high lubricity fine particles.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the image formation approach which used the electrophotography method, this invention relates to the image formation approach used for the copying machine which is made to imprint further and obtains an image formation object on the 2nd image support, a printer, facsimile, etc., after making the toner image especially formed on the 1st image support once imprint on a middle imprint object.

[0002]

[Description of the Prior Art] Color picture formation equipment and multi-colored picture image formation equipment which output the image formation object which the image formation equipment which used the middle imprint object carried out the laminating imprint of two or more component color images of color picture information or multi-colored picture image information one by one, and carried out synthetic reappearance of a color picture or the multi-colored picture image, Or it is effective as image formation equipment which made the color picture formation function and the multi-colored picture image formation function provide, and it is possible to obtain an image without superposition gap (color gap) of each component color image.

[0003] The outline of one example of the image formation equipment which is imprint equipment using the middle imprint object which has roller geometry is shown in drawing 1.

[0004] Drawing 1 is color picture formation equipment (a copying machine or laser beam printer) using an electrophotography process. The elastic roller 20 of inside resistance is used as a middle imprint object.

[0005] 1 is the electrophotography photo conductor (it is described as a photoconductor drum below) of the rotating-drum mold repeatedly used as 1st image support, and a rotation drive is clockwise carried out with a predetermined peripheral velocity (process speed) of ****.

[0006] A photoconductor drum 1 is a rotation process and electrification processing is uniformly carried out to predetermined polarity and potential with the primary electrification vessel (corona discharge machine) 2. subsequently, the image exposure means (color separation and image formation exposure optical system of a color copy image —) of arrow illustration The electrostatic latent image corresponding to the 1st color component image (for example, Magenta component image) of the target color picture is formed by receiving the image exposure 3 by the scan exposure system by the laser scanner which outputs the laser beam modulated corresponding to the time series electrical-and-electric-equipment digital pixel signal of image information etc.

[0007] Subsequently, the electrostatic latent image is developed with the 1st development counter 41 (Magenta development counter) by the Magenta toner M which is the 1st color. At this time, the 2nd – the 4th development counter 42, 43, and 44 (each development counter of cyanogen, yellow, and black) operate. – It is off, and does not act on a photoconductor drum 1, and the Magenta toner image of the 1st color of the above is not influenced with the above 2nd – the 4th development counter 42–44.

[0008] The rotation drive of the middle imprint object 20 is carried out with the peripheral velocity same to the counterclockwise rotation of **** as a photoconductor drum 1.

[0009] The middle imprint object 20 of this example serves as the pipe-like rodding 21 from the elastic layer 22 formed in the peripheral face.

[0010] The middle imprint is carried out one by one by the electric field formed on a photoconductor drum 1 of the primary imprint bias by which the Magenta toner image of the 1st color of the above by which formation support was carried out is impressed to the middle imprint object 20 in the process in which the nip section of a photoconductor drum 1 and the middle imprint object 20 is passed at the peripheral face of the middle imprint object 20.

[0011] The front face of the photoconductor drum 1 which finished the imprint of the Magenta toner image of the 1st color corresponding to the middle imprint object 20 is cleaned by cleaning equipment 14.

[0012] The superposition imprint of the cyanogen toner image of the 2nd color, the yellow toner image of the 3rd color, and the black toner image of the 4th color is carried out on the middle imprint object 20 one by one like the following, and the synthetic color toner image corresponding to the target color picture is formed.

[0013] 25 is an imprint roller, it corresponds to the middle imprint object 20, carries out bearing in parallel, is contacted in the inferior-surface-of-tongue section, and is arranged.

[0014] The primary imprint bias for the sequential superposition imprint of the toner image of the 1st – the 4th color from the photoconductor drum 1 to the middle imprint object 20 is impressed from bias power supply 61 with reversed polarity (+) with a toner. The range of the applied voltage is +2kV – +5kV.

[0015] In the sequential imprint activation process of the toner image of the 1st – the 4th color from the photoconductor drum 1 to the middle imprint object 20, the imprint roller 25 and the middle imprint object cleaner 35 can also be estranged from the middle imprint object 20.

[0016] While the imprint roller 25 is contacted by the middle imprint object 20, the contact nip of the middle imprint object 20 and the imprint roller 25 is fed with the imprint material 24 from a sheet paper cassette 9 to predetermined timing, and, as for the imprint to the imprint material 24 which is the 2nd image support of the synthetic color toner image by which the superposition imprint was carried out on the middle imprint object 20, secondary imprint bias is impressed to the imprint roller 25 from bias power supply 29 at

coincidence. A synthetic color toner image is imprinted by this secondary imprint bias from the middle imprint object 20 to the imprint material 24 which is the 2nd image support. Heating fixing of the imprint material 24 which received the toner image imprint is introduced and carried out to a fixing assembly 15.

[0017] After image imprint ending to the imprint material 24, the middle imprint object cleaner 35 is contacted and the transfer residual toner on the middle imprint object 20 is cleaned.

[0018] Imprint drum lifting which is a Prior art is made to stick or adsorb the 2nd image support to the color electrophotography equipment which has image formation equipment using the above-mentioned middle imprint object, and color electrophotography equipment with the image formation equipment which imprints an image from on the 1st image support there is excellent in respect of [approach / which was described for example, in JP,63-301960,A / imprint] the following. That is, there is little color gap at the time of the superposition of the toner image of each color. Next, since an image can be imprinted from a middle imprint object, without needing at all processing and control (for example, curvature being given [adsorbing / which is grasped to a gripper / ,]) for the 2nd image support as shown by drawing 1 , the 2nd image support can be chosen variously.

[0019] For example, selection from thin paper (40 g/m² paper) to thick paper (200 g/m² paper) is possible. It cannot be based on extensive ** of the width of face of the 2nd image support, or the merits and demerits of die length, but can imprint. Furthermore, it can respond by the envelope, the postcard, label paper, etc.

[0020] Moreover, since [which is depended on use of a repeat] the rigidity of a middle imprint object is excellent, and it craters and is hard to produce the deviation of dimensional accuracy, such as a strain and deformation, the exchange frequency of the middle imprint object concerned can be lessened.

[0021] Thus, in a commercial scene, the color copying machine using this image formation equipment, a color printer, etc. are already beginning to work for the advantage by using a middle imprint object.

[0022] However, when it is various environments and actually uses the image formation equipment using this middle imprint object repeatedly, it still has the following troubles.

[0023]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] (1) The imprint effectiveness from the 1st imprint effectiveness and middle imprint object of image support, for example, the middle imprint object from a photoconductor drum, to the 2nd image support, for example, paper, and OHP sheet is not high enough. Therefore, the cleaning equipment concerned will become constitutionally quite complicated, and it will become expensive at the same time the load to a member becomes large and a member forms a short life, in order for the cleaning equipment which should be provided on a photoconductor drum or a middle imprint object to become indispensable and to clean a lot of transfer residual toners.

[0024] (2) It may become the image (an omission image is called inside henceforth) from which some of images imprinted by the middle imprint object and images imprinted by the 2nd image support were not imprinted like drawing 6 , but it escaped. As (1) described, imprint effectiveness produces this by having not attained 100%. Although it is thought that the machine configuration of the magnitude of the impression bias at the time of the quality of the material used for a middle imprint object, front-face nature, resistance, or an imprint, its timing, or image formation equipment etc. acts complexly as this cause, the main cause has not become clear. However, it turns out that it gets worse, so that it becomes a low-humidity/temperature environment as the durability of a middle imprint object progresses.

[0025] (3) A middle imprint object may be repeated and used, durability may take for progressing, and the front-face nature of this aforementioned middle imprint object and resistance may change. When excessive, **** will arise on the front face of a middle imprint object, and it will become impossible to maintain the good imprint effectiveness acquired in early stages and a homogeneous image.

[0026] (4) As shown in drawing 1 , the middle imprint object cleaner 35 possesses on the middle imprint object 20. This is equipment for removing the toner which was not imprinted from a middle imprint object, by the time a series of following imprint processes start. As this cleaning approach, although it is variously with blade cleaning, fur brush cleaning, or its concomitant use, thousands of times or the toner which was not able to be removed with the aforementioned cleaner 35 when repeated tens of thousands times deposits on the front face of the middle imprint object 20 gradually a cycle called imprint-adhesion-mold release in a toner on the front face of the middle imprint object 20, and the so-called filming comes to be formed. If it becomes such, the imprint nature of the toner from the 1st image support will worsen, it becomes the punctate image by the poor imprint of the part which carried out filming from which it escaped white, and image quality will be demoted or decline in the whole imprint effectiveness will be caused. In order to prevent filming of such a toner, what enlarged the surface contact angle is known as shown in JP,6-95517,A. However, although a surface contact angle is large, a thing with a tuck will also be contained in inside and it is not desirable.

[0027] (5) In order to discover the function of a middle imprint object, in many cases, use an enveloping layer etc. for the upper layer if needed as the quality of the material, using rubber, an elastomer, resin, etc. as an elastic layer. For example, although already indicated by JP,4-81786,A, JP,4-88385,A, JP,3-242667,A, JP,5-333725,A, etc. about some desirable ingredients and a presentation, resistance is still broadly stabilized from a low-humidity/temperature environment to a high-humidity/temperature environment, and what can be used is not found out.

[0028] Furthermore, it has the purpose which more fully demonstrates the function of the middle imprint object used for this invention, a more desirable toner is chosen, and a proposal from which the multiplication-effectiveness is made to expect is not yet found out.

[0029] For example, the full color image equipment using the middle imprint object of a drum configuration is proposed on the U.S. Pat. No. 5187526 specifications. However, there is no concrete publication about the configuration and configuration of a toner particle in U.S. Pat. No. 5187526.

[0030] Furthermore, JP,59-15739,A indicates the record approach which imprints the toner image formed with the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers or less to a middle imprint object, and imprints the toner image on a middle imprint object further to imprint material, and the method of refining a toner particle directly is indicated further, using a suspension-polymerization method as one of the manufacture approaches of a toner.

[0031] However, the imprint process indicated by JP,59-15739,A is the imprint which used the press imprint or the adhesion imprint, and the front face of a middle imprint object is easy to be polluted in several multi-sheet durability, and it is completely different from the imprint process which imprints a toner image, mainly using the electric attraction in the inside of electric field.

[0032] Furthermore, to JP,59-50473,A, the electrostatic recording approach or the electrophotography copying method which imprints on the middle imprint object which has a heat-resistant elastic layer and the surface layer formed with addition polymerization mold

silicone rubber on the support surface heated by predetermined temperature in the toner image on image support, and imprints the toner image on a middle imprint object to imprint material further is indicated.

[0033] However, the image support in contact with the middle imprint object with which the image formation approach given in JP,59-50473,A was heated tends to deteriorate. There is no publication about the imprint process using the middle imprint object with which the electrical potential difference is impressed in JP,59-50473,A. In the system using a middle imprint object, it is required to once imprint a toner image from the electrostatic-charge image supporter like a photo conductor again from a middle imprint object to on imprint material further after an imprint on a middle imprint object, and it is necessary to raise the imprint effectiveness of a toner more than before.

[0034] Moreover, although the cleaning member was indispensable on the middle imprint object since the imprint effectiveness from a middle imprint object to imprint material was bad, amelioration of imprint effectiveness was preferably called for on the life of a middle imprint object.

[0035] Furthermore, the toner which specified SF-1 and SF-2 in JP,61-279864,A is proposed. However, as a result of performing the example of this official report, imprint effectiveness is low, and the imprint effectiveness at the time of using for the image formation equipment especially using a middle imprint object is inadequate, and needs the further amelioration.

[0036] Furthermore, the magnetic toner conglobated according to the mechanical shock force in JP,63-235953,A is proposed. However, the imprint effectiveness at the time of using for the image formation equipment using a middle imprint object is still inadequate, and needs the further amelioration.

[0037] However, this invention proposes the image formation approach using the new toner and middle imprint object which solved many above-mentioned problems.

[0038] The purpose of this invention is to offer the image formation approach that the imprint effectiveness from the 1st image support to a middle imprint object and the imprint effectiveness from a middle imprint object to the 2nd image support are very high.

[0039] Another purpose of this invention is to offer the image formation approach attained without being dependent on the class of the paper homogeneity and whose image quality of homogeneity are the 2nd image support, or OHP sheet without an omission image while [so-called] the poor imprint of the minute part of an image does not occur.

[0040] Even if still more nearly another purpose of this invention performs cruel durable use by repeat use of a middle imprint object, there is no change in the property of a middle imprint object, and it is to offer the image formation approach that the same property as the first stage can be maintained.

[0041] The purpose on [of this invention] it is to offer the image formation approach which filming by adhesion of the toner to a middle imprint body surface does not generate.

[0042] Further, the purpose on it does not have a bad influence on an organic photo conductor, but is in the thing of this invention for which the long image formation approach of a photo conductor life is offered.

[0043]

[Means for Solving the Problem] In order to attain many above-mentioned purposes, as a result of inquiring wholeheartedly, specifying the contact angle of a middle imprint body surface, and skid resistance, by limiting the shape factor of the toner used to the good range, etc., this invention person etc. finds out that the aforementioned purpose is attained, and came to complete the image formation approach of this invention.

[0044] Namely, after this invention imprints the toner image formed on the 1st image support on a middle imprint object, it is set to the image formation approach further imprinted on the 2nd image support. The contact angle of the water of this middle imprint body surface is 60 degrees or more, and skid resistance is 200g or less. And this toner is a toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding resin, and non-subtlety fine particles. For the value of shape factor SF-1 measured with the image-analysis equipment of this toner, the value of $110 < SF-1 \leq 180$ and SF-2 is [the value of $2 \leq 140$ and $110 < SF-2 \leq 100$] / [$(SF-1) - 100$] 1.0 or less. Among these toners, and the toner of at least 1 color It is the magnetic toner which contains the magnetic substance 30 - the 200 mass sections to the binding resin 100 mass section, and the values of SF-1 measured with the image-analysis equipment of this magnetic toner are $120 \leq SF-1 \leq 160$ and the image formation approach that the value of SF-2 is characterized by being $115 \leq SF-2 \leq 140$.

[0045] After imprinting the image formed on the 1st image support on a middle imprint object, in order to attain the purpose of above-mentioned this invention, in the image formation approach of the electrophotography method further imprinted on the 2nd image support, it is required to give sufficient lubricity for the front face of a middle imprint object. Since the adhesion force of a toner decreases with the surface lubricity of a middle imprint object, secondary imprint nature and endurance can improve, filming can be prevented to coincidence, and wear of a photo conductor can be reduced. For that purpose, although the approach of adding lubricant is good in the constituent of a middle imprint object, if fluid lubrication agents, such as silicone oil, are used, the so-called bleeding with which lubricant oozes out on the front face of a middle imprint object in connection with the passage of time will be produced, and there is a possibility of the lubricant which oozed adhering to a photo conductor, and causing serious defects, such as a crack on the front face of a photo conductor. Especially this inclination becomes remarkable when an organic photo conductor is used. Therefore, in this invention, prevention of high imprint effectiveness or filming can be measured by specifying the contact angle of the water of a middle imprint body surface, and skid resistance in the desirable range. Although the improvement in level of extent set when the conventional toner is used for such effectiveness is expectable, improvement in imprint nature is further obtained by using the toner of this invention. When a toner is used conventionally, it has become clear that 95% or more and 97 more% - 98% of imprint effectiveness is acquired for the imprint effectiveness around 90%.

[0046] furthermore, the thing for which the middle imprint object and toner of this invention are used for a surprising thing — the above-mentioned middle imprint object cleaner 35 — after imprinting to the 2nd image support, without using the expensive and complicated equipment at the time, it found out that the cleaning removal of the toner which remains on a middle imprint object could be carried out.

[0047] That is, cleaning removal of the toner 71 on the middle imprint object 20 can be carried out only by contacting the middle imprint object 20 concerned in the resistance cleaning roller 70, while being able to impress bias instead of the middle imprint object cleaner 35, as shown in drawing 7 by using together the middle imprint object which has a high mold-release characteristic front face and high imprint nature, and a high mold-release characteristic toner.

[0048] When the toner 71 on the middle imprint object 20 passes a cleaning roller 70, bias more suitable than this roller 70 is

impressed. By this, the desirable charge which tends to be attracted by the photoconductor drum 1 will be given to a toner 71, and it will pass the nip section of a photoconductor drum 1 and the middle imprint object 20. Toners 71 will be collected on a photoconductor drum 1 under above-mentioned electric field at the same time the middle imprint of the toner image 72 on a photoconductor drum 1 is carried out by the electric field formed of the primary imprint bias impressed on the middle imprint object 20 at this time. The toner 71 on the middle imprint object 20 is altogether recovered by this operation to a photoconductor drum 1, and it holds to a cleaner 14. Removal cleaning of the toner will be carried out from on middle imprint object 20 front face. Furthermore, the above-mentioned toner image 72 will be imprinted the next moment to the middle imprint body surface where the point was cleaned.

[0049] Only the combination of the toner and middle imprint object with high mold release and high imprint nature which this invention dispels can attain the effectiveness of such a cleaning coincidence imprint.

[0050] If the mold-release characteristic of a toner is bad, even if it will impress high bias however with a cleaning roller 70 and will give a high charge, it is impossible to collect toners to a photoconductor drum 1 completely in the nip section. If imprint effectiveness is low similarly, the toners 71 which are ** toners after a secondary imprint will increase in number unexpectedly, and it will become impossible to collect no toners in the nip section too.

[0051] It is the same as that of **** also about the mold-release characteristic of the middle imprint object 20, and it is required to make the condition of being easy to secede from a toner 71 from a middle imprint body surface.

[0052] Lubricity can be given to a middle imprint body surface as high lubricity fine particles used by this invention, and the following approaches can be used in order to judge the lubricity of the fine particles used by this invention.

[0053] After carrying out stirring mixing of the resin used for the fine-particles 20 mass section and the middle imprint body surface layer to examine, for example, the urethane prepolymer 100 mass section, and carrying out addition mixing of the curing agent 5 mass section, a spray coating cloth is carried out on a PET plate, and a test sample is produced. It is cautious of the appearance from which mixed solvents which may dissolve, such as toluene and MEK, adjust coating viscosity at this time, and a uniform paint front face is obtained. A comparison paint sample is similarly produced except on the other hand not adding the fine particles to examine. Next, both skid resistance is measured using front-face nature measurement opportunity HEIDON-14DR (new east science company make). As a measuring method, a non-painted PET plate is fixed to an ASTM flat-surface indenter as a measuring object object, and horizontal migration of the paint sample is carried out at the rate of 100 mm/min to the bottom of the normal load of 200gf. If skid resistance of a test sample is 80% or less of a comparison sample, trial fine particles can be judged to be high lubricity fine particles.

[0054] Moreover, when it is made physical properties [as / whose skid resistance the contact angle of the water of said middle imprint body surface is 60 degrees or more, and is 200g or less] on the other hand, the mold-release characteristic of a toner is large and imprint effectiveness improves. For this reason, a filming-proof property also becomes good at coincidence. Moreover, it is effective in reducing the environmental dependency of electric resistance by enlarging a contact angle with water. Since a middle imprint body surface is hydrophobicity, the middle imprint object stopped being able to absorb moisture easily, and this has been guessed because it is hard coming to win popularity the effect of the humidity in an operating environment. Furthermore, since it can clean with the easy cleaning equipment like the above-mentioned when imprint effectiveness improved, the load to a middle imprint body surface becomes small, and leads to improvement in the life of a middle imprint object as a result. If less than 60 degrees or skid resistance exceeds [the contact angle of the water of a middle imprint body surface] 200g, the mold-release characteristic of a toner will become small and will become decline in imprint effectiveness, degradation of image quality, or the cause of filming.

[0055] Therefore, in order to attain the purpose of this invention, an ingredient with the above-mentioned property is chosen. For example, although the following are mentioned, it is not necessarily limited to these. Carbon fluoride, PTFE which the fluorine combined with a fluororubber, a fluorine elastomer, a graphite, or graphite. The fine particles of a fluorine compound like resin, such as PVDF, ETFE, and PFA, a silicone resin particle, The fine particles of silicone systems, such as silicone rubber and a silicone elastomer, PE, PP, PS, acrylic resin, Nylon, phenol resin, Granular carbon, such as fine particles of resin, such as an epoxy resin, and these compounds, and mixture, and spherical graphite, what is inorganic fine particles, such as a silica, an alumina, titanium oxide, a magnesium oxide, tin oxide, and an iron oxide, etc., and carried out surface treatment of these — or independent — or it can also be used, mixing more than one. Moreover, if especially the configuration or particle size of a high lubricity particle are not limited, either and lubricity, such as a globular shape, fibrous, tabular, and an indeterminate mold, is obtained, although it can be used in any configurations and a limit will not have particle size, either, when dispersibility and front-face nature are taken into consideration, 0.02–50 micrometers is desirable. Surface treatment may be performed to these fine particles if needed in the range which does not check lubricity. Moreover, a dispersant can also be used in the range which does not cause a problem in many properties.

[0056] In order for the image formation approach of this invention to demonstrate desired effectiveness, it is required 20–80 mass % To occupy to all the solid daily doses of the matter with which the high lubricity fine particles which filled the purpose of these this inventions constitute the surface layer of a middle imprint object, and it is 25 to 75 mass % preferably. When a content is under 20 mass %, lubricative giving becomes inadequate, secondary imprint effectiveness and endurance fall, and filming of a toner occurs. When exceeding 80 mass %, adhesion with a binder component will run short, and endurance will fall.

[0057] In order to prepare the matter which constitutes the surface layer of a middle imprint object, an approach well-known as an approach of mixing and distributing such fine particles in binders, such as resin, an elastomer, and rubber, can be used suitably. When a binder component is rubber or an elastomer, equipments, such as a roll mill, a kneader, and a Banbury mixer, are used, and when liquefied, it can distribute using the equipment similar to a ball mill, a bead mill, a homogenizer, a paint shaker, a nano mizer, or it.

[0058] The high lubricity fine particles used for this invention need to have appeared in the front face of a middle imprint object, therefore the need has added in the constituent which constitutes the surface layer of a middle imprint object. When the middle imprint object is constituted by two or more layers, it must be added in the outermost layer at least.

[0059] By constituting such a surface layer, it can be set as the contact angle of water, and the range of a request of skid resistance.

[0060] As a middle imprint object used for this invention, on the peripheral face of the conductive cylinder-like base material (rodding) 100, rubber, The roller geometry which has the elastic layer 101 which consists of an elastomer or resin (drawing 2). Furthermore, the roller geometry which has much more enveloping layer 102 on the peripheral face of the elastic layer 101 (drawing 3), or the roller geometry (drawing 4) which has the enveloping layers 102 and 103 of a bilayer on the peripheral face of the elastic layer 101 — it is further shown in drawing 5 — the time — the belt configuration 104 and various voice — it can choose from a middle imprint object [like] the purpose and if needed. When the endurance by color gap of the superposition of an image and use of a repeat is taken into consideration, the configuration of a more desirable middle imprint object is roller geometry.

[0061] A cylindrical conductivity base material (rodding) can be made using the conductive resin which distributed metals and alloys, such as aluminum, iron, copper, and stainless steel, a carbon metallurgy group particle, etc., and the shape of a cylinder which was mentioned above, what penetrated the shaft at the cylindrical core, the thing which reinforced inside cylindrical, etc. are mentioned as the configuration.

[0062] As the rubber used for constituting the elastic layer of a middle imprint object, and an enveloping layer, an elastomer, and resin, a styrene butadiene rubber, high styrene rubber, butadiene rubber, polyisoprene rubber, ethylene propylene rubber, nitril butadiene rubber, chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber, silicone rubber, a fluororubber, nitrile rubber, polyurethane rubber, acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polynorbomene rubber, etc. are mentioned, for example as an elastomer or rubber. As resin, moreover, polystyrene, chloro polystyrene, Poly alpha methyl styrene, A styrene-butadiene copolymer, a styrene-vinyl chloride copolymer, a styrene-vinyl acetate copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer and a styrene-acrylic ester copolymer (a styrene-methyl-acrylate copolymer →) A styrene-ethyl-acrylate copolymer, a styrene-butyl acrylate copolymer, A styrene-acrylic-acid octyl copolymer, a styrene-acrylic-acid phenyl copolymer, etc., a styrene-methacrylic ester copolymer (a styrene-methyl-methacrylate copolymer →) A styrene-ethyl methacrylate copolymer, a styrene-methacrylic-acid phenyl copolymer, etc., Styrene resin (the single polymer or copolymer containing styrene or a styrene substitution product), such as a styrene-alpha-Krol methyl-acrylate copolymer and a styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, Vinyl chloride resin, a styrene-vinyl acetate copolymer, rosin denaturation maleic resin, Phenol resin, an epoxy resin, polyester resin, low molecular weight polyethylene, Low molecular weight polypropylene, ionomer resin, polyurethane resin, silicone resin, ketone resin, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, xylene resin, polyvinyl butyral resin, etc. are mentioned.

[0063] As for especially the thickness of an elastic layer, it is desirable that it is 1-10mm 1 moremm or more 0.5mm or more. moreover, one enveloping layer to which the thickness of an enveloping layer will accept the flexibility of a lower layer elastic layer on the enveloping layer — or it is desirable to make it a thin film and it is especially specifically desirable, in order to tell a photo conductor front face that it is 20 micrometers - 1mm 2 moremm or less 3mm or less.

[0064] As for the volume resistivity of a middle imprint object, it is desirable that it is 101 - 1013 ohm-cm, and it is desirable especially that it is 102 - 1010 ohm-cm. Furthermore, as for the volume resistivity of a surface layer, it is desirable that it is within the limits of these.

[0065] In order to control resistance like the above, an elastic layer and an enveloping layer can be made to contain an electric conduction agent suitably in the range which does not bar the purpose of this invention. As an electric conduction agent, various kinds of conductive inorganic particles and carbon black, an ion system electric conduction agent, conductive resin, conductive particle distribution resin, etc. can be mentioned, for example. It may specifically be what performed surface treatment to particles, such as titanium oxide, the tin oxide, a barium sulfate, an aluminum oxide, strontium titanate, a magnesium oxide, silicon oxide, silicon carbide, and silicon nitride, with the tin oxide, antimony oxide, carbon, etc. if needed as a conductive inorganic particle, and what kind of configurations, such as a globular shape, fibrous, tabular, and an indeterminate mold, are sufficient also as these configurations. Ion system electric conduction agents are ammonium salt, an alkyl sulfonate, phosphoric ester, a perchlorate, etc., and a quaternary-ammonium-salt content polymethyl methacrylate, a polyvinyl aniline, a polyvinyl pyrrole, the poly diacetylene, polyethyleneimine, etc. are mentioned as conductive resin. Moreover, although what distributed conductive particles, such as carbon, aluminum, and nickel, in resin, such as urethane, polyester, a vinyl acetate-vinyl chloride copolymer, and a polymethyl methacrylate, is mentioned as conductive particle distribution resin, and not necessarily limited to these, to the electric conduction agent of the point of conductive control to an enveloping layer, a conductive inorganic particle is desirable also in these.

[0066] In SF-1 which shows a shape factor in the toner used for this invention on the other hand, and SF-2, the toner image 2 micrometers or more expanded by 1000 times for example, using Hitachi FE-SEM (S-800) is sampled to 100-piece random, and the image information defines the value which analyzes by introducing into the image-analysis equipment (LuzexIII) made from NIKORE through an interface, and might be computed from the bottom type as shape factor SF-1 and SF-2.

[0067] $SF-1 = (MXLNG)^2 / AREA_{xpi} / 4 \times 100$ $SF-2 = (PERIME)^2 / AREA_{x1} / 4 \times 100$ (among a formula, in MXLNG, the absolute maximum length of a particle and PERIME show the boundary length of a particle, and AREA shows the projected area of a particle) Shape factor SF-1 shows the degree of the roundness of a toner particle, and shape factor SF-2 show the degree of the irregularity of a toner particle.

[0068] When the amount of toners on a middle imprint object increased as compared with the case of the black toner of Isshiki used for monochrome copying machine when the full colour copying machine to which the development retrodisplacement copy of two or more toner images is carried out is used, and the conventional indeterminate form black toner was used, it became difficult to raise imprint effectiveness further. Furthermore, when the black toner which has general magnetism is used, for the ZURI force between a photo conductor and cleaning members, between a middle imprint object and a cleaning member, and/or between a photo conductor and a middle imprint object, or rubbing power, the welding and filming of a toner occur in a photo conductor front face or a middle imprint body surface, and imprint effectiveness tends to fall to them. Moreover, when the toner image of four colors which include black in generation of a full color image cannot be easily imprinted by homogeneity and it uses a middle imprint object further, it is not easy to be easy to produce a problem in respect of color nonuniformity or a color-balance, and for it to be stabilized and to output a high-definition full color image.

[0069] If shape factor SF-1 of a toner exceeds 180 or SF-2 exceed 140, it separates from a globular form, an indeterminate form is approached, and a toner is easy to be crushed within a development counter, and particle size distribution will be changed or it will be easy to produce a ground fogging and positive fog. Moreover, it causes an omission during the decline in the imprint effectiveness of the toner image at the time of the imprint to a middle imprint object from an electrostatic image supporter and decline in the imprint effectiveness of the toner image at the time of the imprint to imprint material from a middle imprint object, or the imprint of the Rhine image and is not desirable. Moreover, when SF-1 is under 110, with the following, or when shape factor SF-1/(SF-2) - 100 of toner when 2 is less than 110/(SF-1) - 100 exceeds 1.0, generally it is easy to generate poor cleaning. As for this invention, the above-mentioned technical problem is improved for the configuration of a magnetic toner by making it the range of this invention at least.

[0070] Furthermore, the toner which the value of $120 \leq SF-1 \leq 160$ and $SF-2$ is $115 \leq SF-2 \leq 140$, and the value of $SF-1$ manufactured by the grinding method is used preferably.

[0071] Moreover, in drawing 8, $\{(SF-2) - 100\} / \{(SF-1) - 100\}$ is desirable in order to raise imprint nature, while the slope of a line passing through a zero is shown and it maintains development nature that this value is 0.20-0.95 (further 0.35-0.85) preferably.

[0072] Furthermore, the imprint extraction injury improvement of the improvement in imprint effectiveness and an alphabetic character, or the Rhine image is carried out by having non-subtlety fine particles on the magnetic black toner particle front face concerned. at this time, the relation of the specific surface area S_b per [which was measured by the BET adsorption method] unit volume and the specific surface area S_t ($S_t=6 / D_4$) per [which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball (D_4)] unit volume is $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$ and $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$ — desirable — further — S_b — desirable — $3.2-6.8 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ — it is $3.4-6.3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ more preferably.

[0073] If imprint effectiveness is inadequate in the above-mentioned ratio being less than 3.0 times and 7.0 times are exceeded, image concentration will fall. This is considered to be based on the non-subtlety particle added by the toner particle carrying out behavior effectively as a spacer between a toner particle and toner image support.

[0074] It is attained that the specific surface area of the toner of the above-mentioned range controls the specific surface area, the addition, and addition mixing intensity of the non-subtlety fine particles added to the specific surface area of a toner particle and a toner particle. If addition mixing intensity is too strong, a non-subtlety particle will be embedded into a toner particle, and improvement in imprint effectiveness is inadequate.

[0075] Furthermore, in order to use non-subtlety fine particles effectively, it is desirable that the specific surface area S_r per volume of a toner particle is $1.2-2.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ and 1.5 to 2.5 times the theoretical specific surface area per [which is $1.4-2.1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ more preferably, and is calculated from the weighted mean particle size at the time of assuming a toner to be a real ball] volume preferably.

[0076] Moreover, it is desirable that specific surface area increases three or more $1.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ by addition of non-subtlety fine particles. It is desirable that the rate of addition pore surface ratio of the $1 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$ pore of the toner particle before adding non-subtlety fine particles is [60% pore radius] 3.5 nm or less. under the present circumstances, BET specific surface area S_b of a toner and the ratio of BET specific surface area S_r of a toner particle — as for the value of S_b/S_r , it is desirable that it is in the range of 2-5.

[0077] By reducing the pore in a toner particle more than the primary particle size of the non-subtlety fine particles added by the toner particle, these non-subtlety fine particles carry out behavior of these still more effectively, and they are considered to raise imprint effectiveness.

[0078] According to the BET adsorption method, specific surface area made nitrogen gas stick to a sample front face using specific-surface-area measuring device auto SOBU 1 (Yuasa Ionics make), and computed specific surface area using the BET multipoint method. Moreover, it asked for the pore radius 60% from the rate curve of addition pore surface ratio to the pore radius by the side of desorption. In auto SOBU 1, count of pore distribution is performed by B.J.H law considered by Barrett, Joyner, and Harenda (B. J.H).

[0079] In this invention, since the middle imprint object is established in order to make it correspond to various imprint material and an imprint process is performed two parenchyma, the decline in imprint effectiveness causes decline in the use effectiveness of a toner remarkably, and poses a problem. Imprint nature with the very expensive toner used for this invention in order that a toner may ride so much in a digital full colour copying machine or a printer corresponding to the color information on a manuscript or CRT is required. This inventions are a black toner and the thing which can be more preferably applied to a magnetic black toner preferably.

[0080] Furthermore, in order to develop faithfully a latent-image dot minute for high-definition-izing, as for a toner particle, it is desirable that a weight mean diameter is 4-9 micrometers. In a less than 4-micrometer toner particle, as for a weight mean diameter, there are many toners of a transfer residue on the photo conductor from decline in imprint effectiveness, or a middle imprint object, and it is not desirable to the toner which is easy to cause nonuniformity of a ***** image, and is further used by this invention for poor fogging and imprint. Moreover, when the weight mean diameter of a toner particle exceeds 9 micrometers, it is easy to produce spilling of an alphabetic character and the Rhine image.

[0081] The mean diameter and particle size distribution of a toner connect interface (product made from department machine of day), and PC9801 personal computer (NEC make) which outputs number distribution and a volume integral cloth using a Coulter counter TA-II mold or a coal tar multi-sizer (coal tar company make), and the electrolytic solution adjusts a NaCl water solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. As a measuring method, 0.1-5ml (preferably alkylbenzene sulfonate) of surface active agents is added as a dispersant into 100-150ml of said electrolysis water solutions, and 2-20mg of test portions is added further. It computed a volume integral cloth and number distribution by the electrolytic solution which suspended the sample having performed distributed processing for about 1 - 3 minutes with the ultrasonic distribution vessel, and having measured the volume of a toner 2 micrometers or more, and the number with said Coulter counter TA-II mold, using 100-micrometer aperture as an aperture. And it asked for the die-length mean particle diameter (D_1) of number criteria from the weighted mean particle size (D_4) of a volume integral cloth to volume criteria, and number distribution.

[0082] The true density of a toner was measured using the inert-gas-replacement type density meter Accupyc1330 (microphone ROMERI tex company make).

[0083] Moreover, the glass transition point T_g of a toner has 50 degrees C - desirable 75 degrees C from a viewpoint of fixable and shelf life, and 52 degrees C - its 70 degrees C are more desirable.

[0084] The differential scanning calorimeter of an inner heat type input compensation mold of high degree of accuracy like DSC-7 by for example, PerkinElmer, Inc. is used for measurement of the glass transition point T_g of the toner used for this invention.

[0085] A measuring method is ASTM. It carries out according to D 3418-82. In this invention, after carrying out the temperature up of the sample once and taking last hysteresis, it quenches and the DSC curve measured when carrying out a temperature up again in the programming rate of 10 degrees C / min, and the range with a temperature of 0-200 degrees C is used.

[0086] As a class of binding resin used for the toner of this invention For example, styrene, such as polystyrene, Polly p-KURORU styrene, and polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-isoprene copolymer and a styrene-acrylonitrile-indene copolymer; A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic resin, Acrylic resin, methacrylic resin, Pori acetic-acid vinyl, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, petroleum system resin, etc. can be used. Moreover, the styrene resin over which the bridge was constructed is also desirable binding resin.

[0087] As a comonomer to the styrene monomer of a styrene system copolymer For example, an acrylic acid, a methyl acrylate, an

ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid phenyl, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, The monocarboxylic acid which has double bonds, such as methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example The dicarboxylic acid which has double bonds [like], such as a maleic acid, maleic-acid butyl, maleic-acid methyl, and maleic-acid dimethyl, and its substitution product; for example Ethylene system olefins, such as vinyl ester, for example, ethylene, such as a vinyl chloride, vinyl acetate, and benzoic-acid vinyl, a propylene, and a butylene; for example vinyl monomers, such as vinyl ether [, such as vinyl ketones /, such as a vinyl methyl ketone and a vinyl hexyl ketone, /,; for example vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether,],, are independent — or it is combined and used. Carboxylate which the compound which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross linking agent here is used, for example, has two double bonds, such as aromatic series divinyl compound [, such as a divinylbenzene and divinyl naphthalene,],, for example, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, and 1,3-butanediol dimethacrylate; compound; which has divinyl compounds, such as a divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone,, and three or more vinyl groups can use it as independent or mixture.

[0088] Moreover, as binding resin for toners with which pressure constant wear is presented, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, a higher fatty acid, polyamide resin, and polyester resin are mentioned. As for these, independent or mixing and using are desirable.

[0089] Moreover, it is desirable to also make the following waxes contain in a toner from the point of improvement in the mold-release characteristic from the fixing member at the time of fixing and improvement in fixable. Oxide, a block copolymerization object with a vinyl system monomer, and a graft denaturation object are included in a derivative with paraffin wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc.

[0090] In addition, alcohol, a fatty acid, an acid amide, ester, a ketone, hydrogenated castor oil and its derivative, a vegetable system wax, an animal wax, a mineral system wax, a PETORO lactam, etc. can be used.

[0091] To the toner used for this invention, it can mix with combination (internal) or a toner particle to a toner particle (externally adding), an electric charge control agent can be used for it, and it is desirable. It is possible for the optimal loading dose control according to a development system to have been attained, especially for the balance of particle size distribution and a loading dose to have been further stabilized in this invention by the electric charge control agent. There is for example, the following matter to control a toner to negative electric charge nature.

[0092] For example, an organometallic complex and a chelate compound are effective and there is a metal complex of a monoazo metal complex, an acetylacetone metal complex, an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, and an aromatic series die carboxylic-acid system. There are other phenol derivatives, such as an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, aromatic series monochrome, polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester, and a bisphenol. Moreover, the following matter is illustrated as what is controlled to forward electric charge nature.

[0093] The denaturation object by Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc.; Tributyl benzyl ammonium-1-hydroxy-4-naphth sulfonate, Quarternary ammonium salt, such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt and these lake pigments, triphenylmethane dye, and these lake pigments (as a lake-ized agent), such as phosphonium salt which is these analogs, Phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, a phosphorus tungsten molybdic acid, The metal salt of higher fatty acids, such as a tannic acid, a lauric acid, a gallic acid, a ferricyanide, and ferrocyanide; Dibutyltin oxide, JIORUGANO tin oxide, such as dioctyl tin oxide and dicyclohexyl tin oxide; Dibutyltin borate, JIORUGANO tin borate [, such as dioctyl tin borate and dicyclohexyl tin borate,]; — independent in these — or two or more kinds can be combined and it can use. As for the electric charge control agent mentioned above, using as the shape of a particle is desirable, and especially the number mean particle diameter of these electric charge control agents has 4 micrometers or less desirable 3 more micrometers or less in this case. When carrying out internal [of these electric charge control agents] to a developer, it is desirable 0.1 – 20 mass section and to carry out 0.2–10 mass section use especially to the binding resin 100 mass section.

[0094] Moreover, as a charge of a coloring matter which can be added further, well-known carbon black, a copper phthalocyanine, etc. can be conventionally used for the toner used for this invention.

[0095] That by which the coloring agent used for this invention was toned black, mainly using the magnetic substance, and the yellow / Magenta / cyanogen coloring agent further shown in carbon black and the following if needed as a black coloring agent is used.

[0096] As a Magenta coloring agent, the compound represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and the allyl compound amide compound is used. Specifically, the C.I. pigment yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, and 147 and 168 grades are used suitably.

[0097] As a yellow coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, Anthraquinone, the Quinacridone compound, a base color lake compound, a naphthol compound, a bends imidazolone compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used. The C.I. pigment let 2, 3, 5, 6, 7, and 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, and 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 and 254 are especially specifically desirable. As a cyanogen coloring agent used for this invention, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, the Anthraquinone compound, a base color lake compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. pigment blues 1, 7, 15, 15:1, and 15:2, 15; 3, 15:4, 60 and 62, and 66 grades can use suitably especially. these coloring agents are independent — or it can mix and can use in the state of the solid solution further. To the resin 100 mass section, the addition of this coloring agent carries out 1–20 mass section addition, is used, and can carry out 1–20 section addition to the magnetic-substance 100 section.

[0098] When the magnetic substance is used as a black coloring agent, unlike other coloring agents, to the resin 100 mass section, 30–200 mass section addition is carried out, and it is used. In this invention, there is a metallic oxide containing elements, such as iron, cobalt, nickel, copper, magnesium, manganese, aluminum, and silicon, etc. as the magnetic substance. Especially, what uses iron oxides, such as a tri-iron tetraoxide and Y-iron oxide, as a principal component is desirable. Moreover, other metallic elements, such as a viewpoint, a silicon element, or an aluminum element of toner electrification nature control, may be contained. The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process is desirable, and the magnetic powder of 5–7 of 2–30m²/g especially 3–28m²/g, and also Mohs hardness is [these magnetic particles] desirable.

[0099] As a configuration of the magnetic substance, although there is the shape of eight face pieces, six face pieces, a globular form, a needle, and a piece of phosphorus etc., when what has the few anisotropy of eight face pieces, six face pieces, a globular form, an

indeterminate mold, etc. raises image concentration, it is desirable. As mean particle diameter of the magnetic substance, 0.05–1.0 micrometers is desirable, 0.1–0.6 micrometers is more desirable, and especially 0.1–0.4 micrometers are desirable.

[0100] the amount of magnetic substance — the binding resin 100 mass section — receiving — the 30 – 200 mass section — desirable — the 40 – 200 mass section — the 50 – 150 mass section is especially desirable. Under in 30 mass sections, in the development counter which uses magnetic force for toner conveyance, conveyance nature was inadequate, and it was the inclination which unevenness arises in the developer layer on developer support, and serves as image unevenness, and was the inclination which the fall of the image concentration which originates in the rise of developer TORIBO further tends to produce. On the other hand, the inclination which a problem produces was in fixable [exceeding the 200 mass sections].

[0101] Moreover, although a thing well-known as non-subtlety fine particles contained in the toner used for this invention is used, it is desirable to be chosen from a silica, an alumina, a titania, or its multiple oxide because of electrification stability, development nature, a fluidity, and the improvement in shelf life. Furthermore, it is more desirable that it is a silica. For example, although the so-called both of the wet silica manufactured from the dry type silica called the so-called dry process or the fumed silica generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenide or an alkoxide, alkoxide water glass, etc. of this silica are usable, few dry type silicas of manufacture remnants, such as Na₂O and SO₃²⁻, with few [and] silanol groups in the interior of a front face and silica pulverized coal are more desirable. Moreover, in the case of a dry type silica, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminum chloride and a titanium chloride, with a silicon halogenated compound, it is also possible to obtain the compound pulverized coal of a silica and other metallic oxides, and they are also included in a production process. the specific surface area by the nitrogen adsorption which measured the non-subtlety powder used for this invention with the BET adsorption method — more than 30m²/g — a result with the especially good thing of the range of 50–400m²/g — giving — the toner 100 mass section — receiving — silica impalpable powder — desirable — 0.1 – 8 mass section — more — desirable — 0.5 – 5 mass section — 1.0–3.0 mass section use is carried out especially preferably. Moreover, as for the non-subtlety powder used for this invention, it is desirable to be processing agents, such as a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various denaturation silicone oil, a silane coupling agent, a silane coupling agent that has a functional group, other organosilicon compounds, and an organic titanium compound, for the purpose, such as hydrophobing and electrification nature control, or to use together by various processing agents if needed, and to be processed.

[0102] In order to attain low consumption and the rate of a high imprint, as for non-subtlety fine particles, being processed by silicone oil at least is still more desirable.

[0103] Moreover, it is one of the gestalten also with the thing [inorganic / with a primary particle size of 50nm or more (specific surface area / Preferably / under 30m²/g) / or organic] desirable [sake / on imprint nature and/or a cleaning disposition] for which a near particle is added further spherically. For example, a spherical silica particle, a spherical poly methyl silsesquioxane particle, a spherical resin particle, etc. are used preferably.

[0104] The additive of further the others in within the limits which does not have a substantial bad influence on the toner used for this invention. For example, Teflon (trademark) powder, zinc stearate powder, lubricant powder like polyvinylidene fluoride powder, Or abrasive materials, such as cerium oxide powder, silicon carbide powder, and strontium titanate powder, Or for example, fluid grant agents, such as titanium oxide powder and aluminum oxide dust, electro-conductivity applying agents, such as for example, a caking inhibitor or carbon black powder, zinc-oxide powder, and tin-oxide powder, the organic particle of reversed polarity, and a non-subtlety particle — as a development disposition top agent — **** for small quantity — things are also made.

[0105] Although a well-known approach is used in order to create the toner used for this invention For example, binding resin, a wax, a metal salt or a metal complex, the pigment as a coloring agent, A color, the magnetic substance, and the need are accepted. An electric charge control agent, other additives, etc. Or a Henschel mixer, After mixing enough with mixers, such as a ball mill, a heating roller, a kneader, To the inside in which carried out melting kneading using the heat kneading machine like an extruder, and resin was made to **** to each other, metallic compounds, A pigment, a color, and the magnetic substance are made to distribute or dissolve, after cooling solidification and grinding, classification and surface treatment can be performed, a toner particle can be obtained, and the toner which uses non-subtlety fine particles for this invention by carrying out addition mixing can be obtained. The point of the sequence of classification and surface treatment is sufficient as whichever. It is desirable to use a hyperfractionation classifier on productive efficiency in a classification process.

[0106] Although the water bath method for making it distribute underwater and heating the grinding method toner particle as surface treatment, the heat-treating method for passing the inside of a heat style, the mechanical shock method for giving and processing mechanical energy, etc. are mentioned, in this invention, the heat mechanical shock which applies the temperature near glass transition point T_g of a toner particle (T_g**10 degree C) for processing temperature in a mechanical shock method is desirable from a viewpoint of condensation prevention and productivity. Furthermore, it is effective in reducing pore with a surface radius of 10nm or more, using non-subtlety fine particles effectively, and especially raising imprint effectiveness preferably to carry out at the temperature of the range of glass transition point T_g**5 degree C of a toner.

[0107] Moreover, in this invention, it is remarkably effective in prevention of an omission etc. during improvement in imprint effectiveness, and an imprint to give a mold-release characteristic to the first image support.

[0108] (3) which adds an additive which gives the (2) hydrofuge ** oleophilic which uses the low thing of surface energy for the resin itself which constitutes (1) film as a means to give a mold-release characteristic to the first image support surface layer — the ingredient which has a high mold-release characteristic is made into the shape of fine particles, and it distributes — ** is mentioned. As an example of (1), it attains by introducing a fluorine content radical, a silicone content radical, etc. into the structure of resin. What is necessary is just to let a surfactant etc. be an additive as (2). As (3), the compound containing a fluorine atom, i.e., Pori ethylene tetrafluoride, polyvinylidene fluoride, fluoride carbon, etc. are mentioned.

[0109] Also especially in this, Pori ethylene tetrafluoride is suitable. In this invention, the distribution to the surface layer of mold-release characteristic fine particles, such as fluorine-containing resin of (3), is suitable.

[0110] What is necessary is just to make the maximum upper layer distribute these fine particles, if it is the organic image support which prepares the layer which distributed these fine particles in binder resin in the image support outermost surface, or is constituted considering resin as a subject from the first in order to make a front face contain these fine particles, even if it does not newly prepare a surface layer. One to 60 mass % and also 2 – 50 mass % of an addition are desirable to surface layer gross mass. If fewer than 1 mass %, the effectiveness of an endurance improvement of a toner and toner support is inadequate, and since membranous reinforcement will fall or the amount of incident light to image support will fall remarkably if 60 mass % is exceeded, it is not desirable.

[0111] The middle imprint object of this invention is the following, and is made and manufactured.

[0112] First, the metal roll as a cylindrical conductivity base material (rodding) is prepared. An elastic layer is prepared by fabricating rubber, an elastomer, resin, etc. by melting shaping, the injection molding, immersion coating, or spray coating on a metal roll. Next, an enveloping layer is prepared by fabricating the ingredient of an enveloping layer by melting shaping, the injection molding, immersion coating, or spray coating on an elastic layer.

[0113]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail. The section expresses the mass section among an example.

(Example 1) The roller (1) which has an elastic layer was obtained by using metal mold for the front face of the cylindrical roller with the diameter of 182mm, a die length [of 320mm], and a thickness of 5mm made from aluminum, and carrying out crosshead extrusion molding of the rubber composition of the following combination, and grinding a surface.

[0114] Rubber combination: NBR 100 section zinc oxide 2 section conductivity carbon black 10 section paraffin series oil 30 section vulcanizing agent 2 section vulcanization accelerator The three sections [0115] Moreover, the coating of the following formula was prepared.

Coating combination: Polyester polyurethane prepolymer (solvent ****)

The 100 sections (solid part 40 mass %)

Curing agent (solvent ****) The 50 sections (solid part 60 mass %)

High lubricity fine particles PTFE particle (particle size of 0.3 micrometers) The 200 sections Distributed assistant (low-molecular-weight resin) The five sections Conductive titanium oxide particle (particle size of 0.5 micrometers) The ten sections Toluene (solvent) The 80 sections [0116] The middle imprint object (1) which carry out the spray coating cloth of this coating to the peripheral face of a roller (1), form an enveloping layer with a thickness of 80 micrometers, and remove a residual solvent by heating at 90 degrees C after that for 1 hour, and a coat is made to produce bridge formation, and has a tough surface layer was acquired. The rate of the PTFE particle occupied in all the constituents of the surface layer of this middle imprint object (1) was about 70 mass % to all the solid daily doses in a coating. Under the environment of the temperature of 23 degrees C, and 65% of humidity, on a 350mmx200mm aluminum plate, contact the imprint side of a middle imprint object (1), and this middle imprint object (1) is placed. The electrical potential difference of 1kV is impressed by the high voltage power supply between the aluminum cylinder of a middle imprint object (1) inside, and an aluminum plate. When the potential difference before and behind the resistor of 1kohm connected with the power source and the serial was measured, it converted into the current value and the volume resistivity of a middle imprint object (1) was further calculated from applied voltage and this current value, it was 5.0x107ohms.

[0117] Moreover, the PTFE particle with a mean particle diameter of 0.3 micrometers used for this example was 40% to the comparison sample in the above-mentioned high lubricity decision test.

[0118] Next, the contact angle of a middle imprint object (1) and skid resistance were the followings, were made and measured and acquired the value.

[0119] The same paint film as a middle imprint object (1) was formed on the aluminum sheet using the same coating with having used for the middle imprint object (1), the enveloping layer sample sheet was obtained, the contact angle of an enveloping layer sample sheet was measured using the goniometer type contact angle measuring instrument (consonance interface science company make), and it considered as the contact angle of a middle imprint object enveloping layer. Moreover, the skid nature of a middle imprint object enveloping layer was measured using front-face nature measurement opportunity:HEIDON-14DR (new east science company make). In detail, the PET sheet was twisted around the ASTM flat-surface indenter of HEIDON-14DR, it considered as the measuring object object, and skid resistance of the PET sheet when applying the normal load of 200gf(s) and moving a sample sheet at the rate of 100 mm/min. horizontally between an enveloping layer sample sheet and an ASTM flat-surface indenter, and an enveloping layer sample sheet was measured. The contact angle at this time and skid resistance were 112 degrees and 83g, respectively.

[0120] On the other hand, as a magnetic toner, it is the following, and made and obtained.

[0121]

[The example 1 of toner manufacture]

- Magnetic substance (0.22 micrometers of mean diameters) The 120 sections - styrene-butyl acrylate-maleic-acid butyl half ester copolymer (glass transition point Tg60 degree C) The 100 sections Negative triboelectric charging control agent The four sections - low-molecular-weight polyolefine (release agent) The three sections [0122] The above-mentioned ingredient was mixed with the blender, melting kneading was carried out by the biaxial extruder heated at 130 degrees C, coarse grinding of the cooled kneading object was carried out with the hammer mill, the pulverizing object which pulverized the coarse-grinding object by JIETOMIRU and was obtained in it was strictly classified with the hyperfractionation classifier using the Coanda effect, and the magnetic toner particle was obtained. The dry type silica (BET specific surface area120m2/g after processing) with a primary particle size of 12nm and the spherical silica (BET specific surface area20m2/g, primary particle size of 0.1 micrometers) of 0.5 mass % by which carried out surface treatment of this magnetic toner particle according to the heat mechanical shock force (processing temperature of 70 degrees C), and hydrophobing processing was carried out by the silicone oil and hexamethyldisilazane of 2.0 mass % to the obtained magnetic toner particle were added, it mixed with the mixer, and the magnetic toner A was obtained. For 5.3 micrometers and SF-1, 140 and SF-2 were [the weighted mean particle size of the obtained magnetic toner / 6.5 micrometers and number mean particle diameter / 129 and a BET specific surface area] 5.2m2/cm3. Moreover, the BET specific surface area of a toner particle was 1.65m2/cm3. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1. In this invention, particle size was measured using the Coulter counter multi-sizer (coal tar company make).

[0123] The aluminum cylinder of 62phi was used as the base material as a photo conductor. The laminating of the layer of a configuration as shown in (1) - (4) was carried out to this with sequential dip painting cloth, and the photo conductor (1) was created.

[0124] (1) A conductive enveloping layer : let what distributed the powder of tin oxide and titanium oxide to phenol resin be a subject. 15 micrometers of thickness.

[0125] (2) Undercoating layer : let denaturation nylon and copolyamide be subjects. 0.6 micrometers of thickness.

[0126] (3) Charge generating layer : let what distributed the azo pigment which has absorption in a long wavelength region to butyral resin be a subject. 0.6 micrometers of thickness.

[0127] (4) Charge transportation layer : what dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin (molecular weight 20,000 by the Ostwald viscosity method) with the mass ratio of 8:10 was made into the subject, 10 mass % addition

of Pori ethylene tetrafluoride fine particles (particle size of 0.2 micrometers) was further done to the total solid content, and it distributed to homogeneity. 25 micrometers of thickness.

[0128] Next, the aforementioned middle imprint object (1), the magnetic toner A, and the photo conductor (1) were carried in the image formation equipment shown in drawing 7, image formation was performed based on the following conditions, and evaluation of imprint effectiveness, image quality, the endurance by repeat copy, etc. and a check were performed.

[0129] While having the resistance of about 108 ohm-cm with the enveloping layer which made the upper layer of the polyurethane rubber which distributed conductive carbon distribute the conductive tin oxide to methoxymethyl-ized nylon, +2.0kV bias was impressed and used for the middle imprint object cleaner 70 using the resistance roller at the time of cleaning.

[0130] As imaging conditions, it was referred to as umbra potential $VD=-600V$ and bright section potential $VL=-100V$ by laser exposure (600dpi), using the OPC drum of a photo conductor (1) as electrostatic latent-image support. Moreover, the black development counter was used in the location of the development counter B of drawing 7, and created the development sleeve which formed about 7 micrometers of thickness of the following configuration, and a JIS center line average granularity (Ra)2.2micrometer resin layer as support for black toners on the stainless steel cylinder of diameter 16phi which carried out blasting of the front face.

[0131]

Phenol resin 100 section graphite (particle size of about 7 micrometers) 90 section carbon black The ten sections [0132] Subsequently, the gap (between S-D) of a photoconductor drum and this development sleeve was set to 300 micrometers and development magnetic pole 80mT (800 gauss), and the thickness of 1.0mm and the blade made of polyurethane rubber of 10mm of free length were made to contact with the linear pressure of 14.7 N/m (15 g/cm) as toner specification-part material. Direct-current bias component $V_{dc}=-450V$, AC bias component $V_{ac}=1200V$ to superimpose, and $f=2000Hz$ were used as development bias.

[0133] The thickness of 2.0mm and the blade made of polyurethane rubber of 8mm of free length were made to contact with the linear pressure of 24.5 N/m (25 g/cm) as a photo conductor cleaning blade used for the photo conductor cleaner 14. moreover, process speed — 94 mm/sec — carrying out — the ratio of the development sleeve peripheral speed V_t and the photo conductor peripheral speed V — the forward direction was rotated, having used V_t/V as 1.5.

[0134] The primary imprint effectiveness from the photoconductor drum (1) which is the 1st image support to a middle imprint object (1) was 96.5%, and the secondary imprint effectiveness from a middle imprint object (1) to 80 g/cm² paper which is the 2nd image support was 97%. In addition, in this specification, primary imprint effectiveness and secondary imprint effectiveness are the values

中間転写体上濃度

$$\text{一次転写効率} = \frac{\text{中間転写体上濃度}}{\text{(感光体上転写残濃度 + 中間転写体上濃度)}} \times 100 (\%)$$

紙上濃度

$$\text{二次転写効率} = \frac{\text{紙上濃度}}{\text{(中間転写体上濃度 + 紙上濃度)}} \times 100 (\%)$$

calculated by the degree type. :

[0135] Then, the image print trial was performed repeatedly. Moreover, the alphabetic character which does not have an inside omission as the print image, and the thin line were obtained, and uniform image quality was acquired also about the solid image. The image quality as the first stage even with after [same] the durability test of 10,000 sheets was acquired, and a fall was hardly put also for the secondary imprint effectiveness measured by the same approach as the above at 95%. Even if it carried out microscope observation of the middle imprint body surface after the durability test of 20,000 sheets, it did not generate at all but filming by the toner was a good result. These results are shown in Table 2.

[0136] (Example 2) In the example 1, the silicone resin particle with a particle size of 1 micrometer was used as high lubricity fine particles, and the durability test was performed like the example 1 except having changed into 60 mass % the rate of the high lubricity fine particles occupied in the surface layer after desiccation solidification. The good full color image was obtained like the example 1. The result is shown in Table 2.

[0137] (Example 3) The durability test was performed like the example 1 except having used the fluoride carbon particle with a particle size of 0.8 micrometers as high lubricity fine particles in the example 1. The good full color image was obtained like the example 1. The result is shown in Table 2.

[0138] (Example 4) In the example 1, the silica particle with a particle size of 0.05 micrometers was used as high lubricity fine particles, and the durability test was performed like the example 1 except having changed into 30 mass % the rate of the high lubricity fine particles occupied in the surface layer after desiccation solidification. Although image quality had the example 1 and some difference, the almost good full color image was obtained. The result is shown in Table 2.

[0139] (Example 5) The durability test was performed like the example 1 except having changed into 20 mass % the rate of occupying in the surface layer after desiccation solidification of a PTFE resin particle in an example 1. Although imprint effectiveness and image quality were a little inferior to the example 1, the full color image which is satisfactory practically was obtained. The result is shown in Table 2.

[0140] (Example 1 of a comparison) The durability test was performed like the example 1 except having not used high lubricity fine particles in the example 1. Imprint effectiveness was inferior from the first stage, and it was checked after 10,000-sheet durability that a problem has image quality and endurance. The result is shown in Table 2.

[0141] (Example 2 of a comparison) The durability test was performed like the example 1 except having changed into 15 mass % the rate of occupying in the surface layer after desiccation solidification of a PTFE resin particle in an example 1. Imprint effectiveness was inferior from the first stage, and it was checked after 10,000-sheet durability that a problem has image quality and endurance. The result is shown in Table 2.

[0142] (Examples 6-8) It was similarly estimated as the example 1 using the following magnetic toners B, C, and D. The result is shown in Table 2.

[0143] [Example 2 of toner manufacture] The magnetic toner B was obtained like the example 1 of toner manufacture except adding the dry type silica (BET specific surface area 120m²/g) with a primary particle size of 12nm and the spherical silica (BET specific surface area 5m²/g, primary particle size of 1.0 micrometers) of 0.5 mass % by which hydrophobing processing was carried out by the

silicone oil and hexamethyldisilazane of 1.5 mass % as non-subtlety fine particles. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0144] [Examples 3 and 4 of toner manufacture] The magnetic toners C and D were obtained like the example 1 of toner manufacture except 1.2 mass % Using a titanium oxide particle (BET specific surface area100m2/g) with a primary particle size of about 20nm by which hydrophobing was carried out by silicone oil as non-subtlety fine particles, and an alumina particle (BET specific surface area90m2/g) with a primary particle size of about 20nm, respectively. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0145]
(Example 3 of a comparison)
[The example 5 of toner manufacture]
- Magnetic substance (mean particle diameter of 0.22 micrometers) The 80 sections - styrene-butyl acrylate copolymer (glass transition point Tg68 degree C) The 100 sections Negative triboelectric charging control agent The three sections - low-molecular-weight polyolefine (release agent) The four sections [0146] The above-mentioned ingredient was mixed with the blender, melting kneading was carried out by the biaxial extruder heated at 130 degrees C, coarse grinding of the cooled kneading object was carried out with the hammer mill, the pulverizing object which pulverized the coarse-grinding object by JIETOMIRU and was obtained in it was strictly classified with the hyperfractionation classifier using the Coanda effect, and the magnetic toner particle was obtained. The dry type silica (BET specific surface area100m2/g) with a primary particle size of about 16nm by which hydrophobing processing was carried out by the hexamethyldisilazane of 0.4 mass % to the obtained magnetic toner particle was added, it mixed with the mixer, and the magnetic toner E was obtained. It was 12 micrometers in weighted mean particle size of the obtained magnetic toner. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0147] It was similarly estimated as the example 1 using the above-mentioned magnetic toner E. The result is shown in Table 2.

[0148]
[External Character 1]

表 1

	形状係数			磁性トナー物性				トナー粒子物性	
	SF-1	SP-2	SF2-100 SFI-100	BET比表面積 Sb (m ² /cm ³)	密度 (g/cm ³)	理論比表面積 St (m ² /cm ³)	Sb/St	BET比表面積 (m ² /cm ³)	60%平均 細孔半径
トナーA	140	129	0.73	5.2	1.80	0.90	5.8	1.65	1.9
トナーB	140	129	0.73	5.4	1.80	0.90	6.0	1.66	1.9
トナーC	140	129	0.73	4.8	1.80	0.90	5.3	1.65	1.9
トナーD	140	129	0.73	4.3	1.80	0.90	4.8	1.64	1.9
トナーE	158	156	0.97	1.6	1.52	0.60	2.7	1.12	4.3

[0149]
[External Character 2]

表 2

	中間転写体					トナー	転写効率 (%)			圓質 (中抜け)	フィルミング (1万枚後)	中間転写体 クリーナー
	高潤滑性 粒子	含有量 (質量%)	体積抵抗 (Ω)	接触角 (°)	すべり抵抗 (g)		初期 一次	初期 二次	耐久後 二次			
実施例 1	PTFE	70	5.0×10 ⁷	112	83	A	95.5	97	95	◎	◎	ローラー 当接のみ ◎
実施例 2	シリコーン	60	8.3×10 ⁷	103	120	A	95	96	93	○	○	ローラー 当接のみ ◎
実施例 3	フッ化炭素	70	7.2×10 ⁷	92	140	A	94	97	93	◎	○	ローラー 当接のみ ◎
実施例 4	シリカ粒子	30	2.1×10 ⁷	73	178	A	92.5	95	95	○	○	ローラー 当接のみ ○
実施例 5	PTFE	20	4.0×10 ⁷	91	115	A	93.5	98	94	○	○	ローラー 当接のみ ○

[0150]
[External Character 3]

表 2 (続き)

	中 間 転 写 体					トナー	転写効率 (%)			画 質 (中抜け)	フィルミング (1万枚後)	中間転写体 クリーナー
	高潤滑性 粒子	含有量 (質量%)	体積抵抗 (Ω)	接触角 ($^{\circ}$)	すべり抵抗 (μ)		初期 一次	初期 二次	耐久後 二次			
比較例 1	なし	0	2.0×10^7	42	285	A	90	83	81	×	×	中間転写体 クリーナー が必要 ×
比較例 2	PTFE	15	2.5×10^7	64	237	A	92	89	88	$\Delta \times$	×	ローラー当 接のみでは 不十分 $\Delta \times$
実施例 5	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	B	97.5	98	96	◎	◎	◎
実施例 7	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	C	98.0	97	95	○	◎	○
実施例 8	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	D	95	97.5	96	○	○	○
比較例 3	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	E	93	91	88	$\Delta \times$	Δ	ローラー当 接では不十分 $\Delta \times$

注 ◎、○、△、 $\Delta \times$ 、×の5段階評価 △以上が実用可能

[0151]

[Effect of the Invention] According to the image formation approach of this invention, the following effectiveness is acquired as stated above.

- (1) A value with high primary imprint effectiveness and secondary imprint effectiveness can be acquired.
- (2) There is also no generating of an inside omission image and a good image can be obtained.
- (3) There are few transfer residual toners and the miniaturization of cleaning equipment can be performed.
- (4) Since imprint effectiveness is high, generating of filming by durability can be suppressed.
- (5) It cannot have a bad influence on an organic photo conductor, but a photo conductor life can be lengthened.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram of the color picture output unit used for this invention.

[Drawing 2] It is the type section Fig. of one example of the middle imprint object used for this invention.

[Drawing 3] It is the type section Fig. of one example of the middle imprint object used for this invention.

[Drawing 4] It is the type section Fig. of one example of the middle imprint object used for this invention.

[Drawing 5] It is the schematic diagram of the color picture output unit used for this invention.

[Drawing 6] It is drawing which illustrates an inside omission image.

[Drawing 7] It is the schematic diagram of the color picture output unit used for this invention.

[Drawing 8] It is the graph which shows the relation between SF-1 and SF-2.

[Description of Notations]

1 Photoconductor Drum

2 Primary Electrification Machine

3 Image Exposure

9 Sheet Paper Cassette

14 Cleaning Equipment of Photoconductor Drum

15 Fixing Assembly

20 Middle Imprint Object

21 Rodding

22 Elastic Layer

24 Imprint Material

25 Imprint Roller

29 Bias Power Supply

35 Middle Imprint Object Cleaner

41 Magenta Color Developer

42 Cyanogen Color Developer

43 Yellow Color Developer

44 Black Color Developer

61 Bias Power Supply

70 Cleaning Roller

71 ** Toner

72 Toner Image

100 Rodding

101 Elastic Layer

102 Enveloping Layer

103 Enveloping Layer

104 Belt-like Middle Imprint Object

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

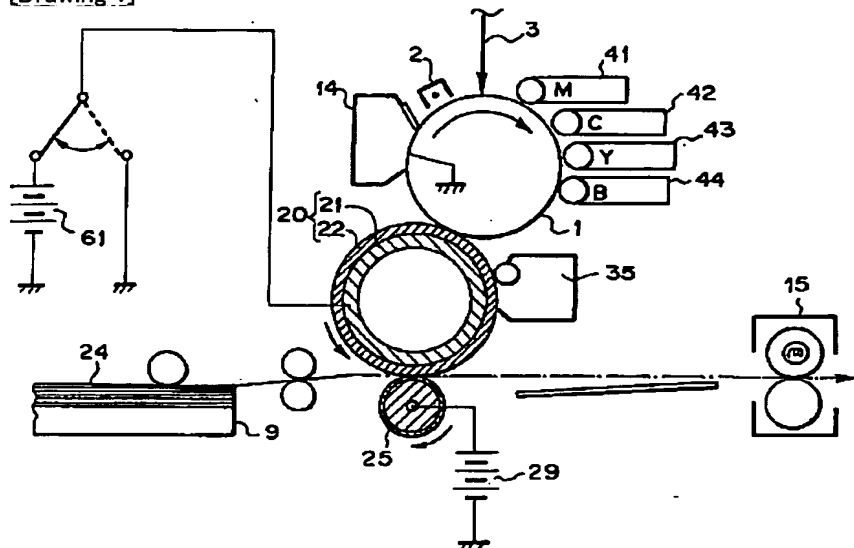
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

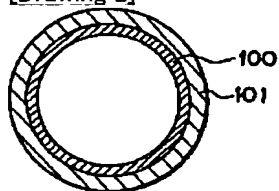
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

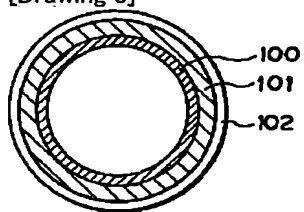
[Drawing 1]



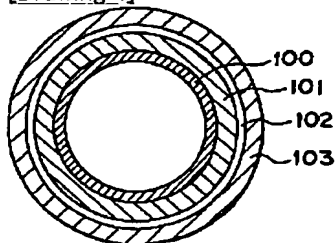
[Drawing 2]



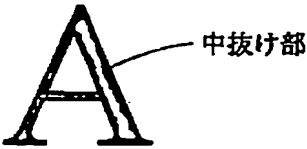
[Drawing 3]



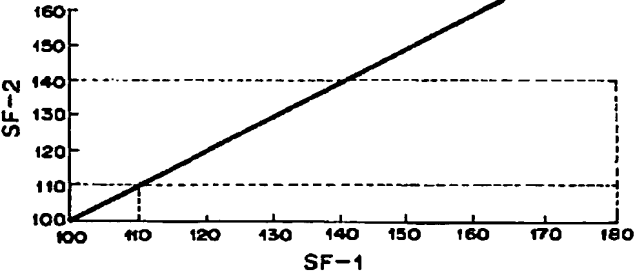
[Drawing 4]



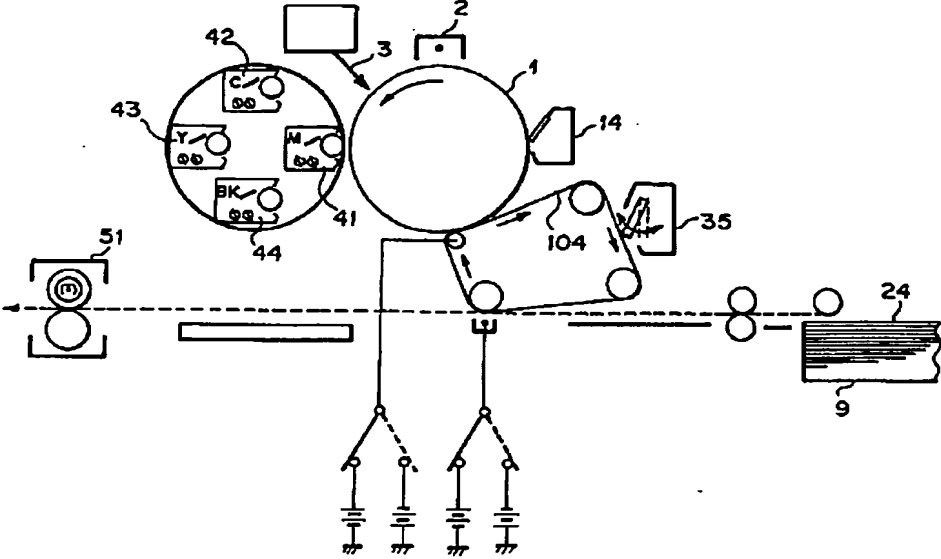
[Drawing 6]



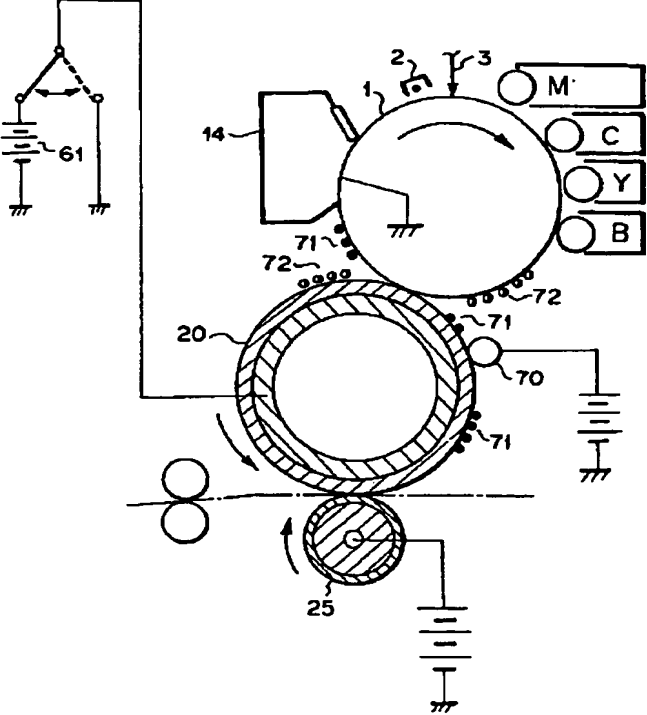
[Drawing 8]



[Drawing 5]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-114545

(P2003-114545A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
G 0 3 G 9/083		G 0 3 G 5/147	5 0 4	2 H 0 0 5
5/147	5 0 4	9/08		2 H 0 6 8
9/08			3 7 1	2 H 2 0 0
	3 7 1		3 7 4	
	3 7 4		3 7 5	
審査請求 有 請求項の数15 O L (全 18 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2002-219924(P2002-219924)
 (62) 分割の表示 特願平7-127827の分割
 (22) 出願日 平成7年5月26日 (1995. 5. 26)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (72) 発明者 小林 廣行
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 芦邊 恒徳
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (74) 代理人 100065385
 弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 転写効率が著しく高い画像形成方法を提供する。

【解決手段】 第1の画像担持体上に形成されたトナー画像を中間転写体に転写した後、第2の画像担持体上に更に転写する画像形成方法において、該中間転写体表面の水の接触角が60°以上、かつすべり抵抗が200g以下であり、かつ、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの形状係数SF-1の値が110<SF-1≤180、SF-2の値が110<SF-2≤140、かつ{(SF-2)-100}/{(SF-1)-100}の値が1.0以下であり、かつ、該トナーのうち少なくとも1色のトナーは、結着樹脂100質量部に対し、磁性体30~200質量部を含有する磁性トナーであり、該磁性トナーが120≤SF-1≤160、かつ115≤SF-2≤140を満足する画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の画像担持体上に形成されたトナー画像を中間転写体に転写した後、第 2 の画像担持体上に更に転写する画像形成方法において、該中間転写体表面の水の接触角が 60° 以上、かつすべり抵抗が 200 g 以下であり、かつ、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数 $SF-1$ の値が $110 < SF-1 \leq 180$ 、 $SF-2$ の値が $110 < SF-2 \leq 140$ 、かつ $\{(SF-2) - 100\} / \{(SF-1) - 100\}$ の値が 1.0 以下であり、かつ、該トナーのうち少なくとも 1 色のトナーは、結着樹脂 100 質量部に対し、磁性体 $30 \sim 200$ 質量部を含有する磁性トナーであり、該磁性トナーの画像解析装置で測定した $SF-1$ の値が $120 \leq SF-1 \leq 160$ 、かつ $SF-2$ の値が $115 \leq SF-2 \leq 140$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 前記中間転写体が弾性層を有するローラである請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 前記中間転写体が弾性層及び被覆層を有するローラである請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 前記第 1 の画像担持体が、導電性剛体ローラ上に感光層を有する感光ドラムであり、前記中間転写体が、弾性層を有する剛体ローラであり、かつ電子写真用である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記感光ドラムがフッ素樹脂粒子を含有する表面層を有し、かつ電子写真用である請求項 4 に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記トナーの BET 法によって測定された単位体積あたりの比表面積 S_b (m^2/cm^3) と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 S_t (m^2/cm^3) の関係が、 $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$ かつ $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$ である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記トナーの $\{(SF-2) - 100\} / \{(SF-1) - 100\}$ の値が $0.20 \sim 0.90$ である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記トナーに含有される無機微粉体がチタニア、アルミナおよびシリカからなる群より選ばれる 1 種以上の無機微粉体である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記トナーに含有される無機微粉体が疎水化処理されたものである請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記トナーに含有される疎水化処理された無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理したものである請求項 9 に記載の画像形成方法。

【請求項 11】 前記トナーに含有される無機微粉体の一次粒径が 30 nm 以下であり、更に前記トナーが一次粒径 50 nm 以上の微粉体を含有する請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 12】 前記トナーに含有される 50 nm 以上の微粉体が無機微粉体である請求項 11 に記載の画像形成方法。

【請求項 13】 前記トナー粒子の BET 法によって測定された体積あたりの比表面積が $1.2 \sim 2.5\text{ m}^2/\text{cm}^3$ である請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 14】 前記トナー粒子の $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の細孔の積算細孔面積比率が 60% 、かつ細孔半径が 3.5 nm 以下である請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 15】 前記中間転写体の表面層が高潤滑性粉体を $20 \sim 80$ 質量% 含有している請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真方式を用いた画像形成方法に関し、特に第 1 の画像担持体上に形成されたトナー像を、一旦中間転写体上に転写させた後に第 2 の画像担持体上に更に転写させ画像形成物を得る複写機、プリンター、ファックス等に用いられる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 中間転写体を使用した画像形成装置は、カラー画像情報や多色画像情報の複数の成分色画像を順次積層転写してカラー画像や多色画像を合成再現した画像形成物を出力するカラー画像形成装置や多色画像形成装置、またはカラー画像形成機能や多色画像形成機能を具備させた画像形成装置として有効であり、各成分色画像の重ね合わせズレ（色ズレ）のない画像を得ることが可能である。

【0003】 ローラ形状を有する中間転写体を用いた転写装置である画像形成装置の 1 例の概略を図 1 に示す。

【0004】 図 1 は電子写真プロセスを利用したカラー画像形成装置（複写機またはレーザービームプリンター）である。中間転写体として中抵抗の弾性ローラ 20 を使用している。

【0005】 1 は第 1 の画像担持体として繰り返し使用される回転ドラム型の電子写真感光体（以下感光ドラムと記す）であり、矢示の時計方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0006】 感光ドラム 1 は回転過程で、1 次帯電器（コロナ放電器）2 により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで矢図示の画像露光手段（カラー原稿画像の色分解・結像露光光学系、画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して変調されたレーザービーム

を出力するレーザースキャナによる走査露光系等)による画像露光3を受けることにより目的のカラー画像の第1の色成分像(例えばマゼンタ成分像)に対応した静電潜像が形成される。

【0007】次いで、その静電潜像が第1現像器41(マゼンタ現像器)により第1色であるマゼンタトナーMにより現像される。この時第2～第4の現像器42、43、44(シアン、イエロー、ブラックの各現像器)は作動オフになっていて感光ドラム1には作用せず、上記第1色のマゼンタトナー画像は上記第2～第4の現像器42～44により影響を受けない。

【0008】中間転写体20は矢示の反時計方向に感光ドラム1と同じ周速度をもって回転駆動されている。

【0009】本実施例の中間転写体20は、パイプ状の芯金21と、その外周面に形成された弾性層22からなる。

【0010】感光ドラム1上に形成担持された上記第1色のマゼンタトナー画像が、感光ドラム1と中間転写体20とのニップ部を通過する過程で、中間転写体20に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写体20の外周面に順次中間転写されている。

【0011】中間転写体20に対応する第1色のマゼンタトナー画像の転写を終えた感光ドラム1の表面は、クリーニング装置14により清掃される。

【0012】以下同様に第2色のシアントナー画像、第3色のイエロートナー画像、第4色のブラクトナー画像が順次中間転写体20上に重畳転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像が形成される。

【0013】25は転写ローラで、中間転写体20に対応し平行に軸受させて下面部に接触させて配設してある。

【0014】感光ドラム1から中間転写体20への第1～第4色のトナー画像の順次重畳転写のための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性(+)でバイアス電源61から印加される。その印加電圧は例えば+2kV～+5kVの範囲である。

【0015】感光ドラム1から中間転写体20への第1～第4色のトナー画像の順次転写実行工程において、転写ローラ25及び中間転写体クリーナ35は中間転写体20から離間することも可能である。

【0016】中間転写体20上に重畳転写された合成カラートナー画像の第2の画像担持体である転写材24への転写は、転写ローラ25が中間転写体20に当接されると共に、給紙カセット9から中間転写体20と転写ローラ25との当接ニップに所定のタイミングで転写材24が給送され、同時に二次転写バイアスがバイアス電源29から転写ローラ25に印加される。この二次転写バイアスにより中間転写体20から第2の画像担持体である転写材24へ合成カラートナー画像が転写される。ト

ナー画像転写を受けた転写材24は定着器15へ導入され加熱定着される。

【0017】転写材24への画像転写終了後、中間転写体20上の転写残トナーは中間転写体クリーナ35が当接されクリーニングされる。

【0018】前述の中間転写体を用いた画像形成装置を有するカラー電子写真装置は、従来の技術である転写ドラム上に第2の画像担持体を張り付けまたは吸着せしめ、そこへ第1の画像担持体上から画像を転写する画像形成装置を有したカラー電子写真装置が、例えば特開昭63-301960号公報中で述べられたごとく転写方法よりは以下の点で優れている。すなわち、各色のトナー画像の重ね合わせ時の色ズレが少ない。次に、図1で示されるごとく、第2の画像担持体になんら加工、制御(例えばグリッパーに把持する、吸着する、曲率をもたせる等)を必要とせずに中間転写体から画像を転写することができるため、第2の画像担持体を多種多様に選択することができる。

【0019】例えば、薄い紙(40g/m²紙)から厚い紙(200g/m²紙)までの選択が可能である。第2の画像担持体の幅の広狭または長さの長短によらず転写可能である。更には封筒、ハガキ、ラベル紙等までに対応が可能である。

【0020】また、中間転写体の剛性が優れているため、繰り返しの使用によるへこみ、ひずみ、変形等の寸法精度の狂いが生じにくいいため、当該中間転写体の交換頻度を少なくすることができる。

【0021】このように、中間転写体を用いることによる利点のため、すでに市場においてはこの画像形成装置を用いたカラー複写機、カラープリンター等が稼働し始めている。

【0022】しかし、この中間転写体を用いた画像形成装置を実際に種々の環境でかつ繰り返し使用する場合、次のような問題点を未だ有している。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】(1)第1の画像担持体、例えば感光ドラムから中間転写体への転写効果、及び中間転写体から第2の画像担持体、例えば紙やOHPシートへの転写効率が十分に高いものとなっていない。そのため、感光ドラムや中間転写体に具備すべきクリーニング装置が不可欠となりかつ、多重の転写残トナーをクリーニングするために部材への負荷が大きくなり、部材が短寿命化すると同時に当該クリーニング装置が構成上かなり複雑となり、かつ高価なものになってしまう。

【0024】(2)中間転写体に転写された画像、及び第2の画像担持体に転写された画像の一部が図6のごとく転写されず、抜けたような画像(以後で抜け画像と称す)となる場合がある。これは、(1)で述べたごとく転写効率が100%達成していないことにより生ずるものである。この原因としては、中間転写体を使用する材

質、表面性、抵抗、または転写時の印加バイアスの大きさ、そのタイミングまたは画像形成装置の機械構成等が複合的に作用するものと思われるが、主たる原因は判明していない。しかし、中間転写体の耐久が進むにつれ、または低温低湿環境になるほど悪化することは解っている。

【0025】(3) 中間転写体を繰り返し使用し、耐久が進むに連れ、当前記中間転写体の表面性や抵抗が変化することがある。はなはだしい場合は中間転写体の表面で削れが生じ、初期に得られた良好な転写効率や、均質な画像が維持できなくなってしまう。

【0026】(4) 図1に示されるように、中間転写体20には中間転写体クリーナ35が具備されている。これは転写されなかったトナーを、次の一連の転写工程が始まるまでに中間転写体から除去するための装置である。このクリーニング方法としては、ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、またはその併用と種々あるが、中間転写体20の表面でトナーを転写・付着・離型というサイクルを数千回、または数万回繰り返すと、前記のクリーナ35では除去しきれなかったトナーが中間転写体20の表面に徐々に堆積し、いわゆるフィルミングが形成されるようになる。このようになると第1の画像担持体からのトナーの転写性が悪くなりフィルミングした部分の転写不良による斑点状の白く抜けたような画像となり画像品質を下げたり、または全体の転写効率の低下を招く。このようなトナーのフィルミングを防止するために、特開平6-95517号公報に示されているように、表面の接触角を大きくしたものが知られている。しかし、表面の接触角が大きいものの中にはタックの有るものも含まれてしまい好ましくない。

【0027】(5) 中間転写体の機能を発現するため、多くの場合、その材質としては弾性層としてゴム、エラストマー、樹脂等を用い、必要に応じてその上層に被覆層等を用いる。例えば特開平4-81786号公報、特開平4-88385号公報、特開平3-242667号公報、特開平5-333725号公報等にすでにいくつかの好ましい材料、組成について開示されているが、未だ、低温低湿環境から高温高湿環境まで幅広く抵抗が安定し、使用できるものは見い出されていない。

【0028】また、更に本発明に用いられる中間転写体の機能をより充分に発揮する目的を持って、より好ましいトナーを選択して、その相乗効果を期待せしめる様な提案は未だ見出されていない。

【0029】例えば、ドラム形状の中間転写体を用いるフルカラー画像装置は、米国特許第5187526号明細書で提案されている。しかし、米国特許第5187526号には、トナー粒子の形状及び構成についての具体的な記載がない。

【0030】更に、特開昭59-15739号公報は、平均粒径10 μ m以下のトナーで形成されたトナー像

を、中間転写体へ転写し、中間転写体上のトナー像を転写材へ更に転写する記録方法について記載し、更に、トナーの製造方法の1つとして懸濁重合法を用いて、直接的にトナー粒子を精製する方法が記載されている。

【0031】しかし、特開昭59-15739号公報に記載されている転写工程は、押圧転写または粘着転写を用いた転写であり、多数枚耐久中に中間転写体の表面が汚染されやすく、電界中での電気的引力を主に使用してトナー像を転写する転写工程とは全く相違している。

10 【0032】更に、特開昭59-50473号公報には、像担持体上のトナー像を所定温度に加熱された支持体表面上に耐熱性弾性層と付加重合型シリコンゴムで形成された表面層とを有する中間転写体に転写し、中間転写体上のトナー像を更に転写材へ転写する静電記録方法または電子写真複写法を記載している。

【0033】しかし、特開昭59-50473号公報に記載の画像形成方法は、加熱された中間転写体と接触している像担持体が、劣化しやすい。特開昭59-50473号公報には、電圧が印加されている中間転写体を用いた転写工程に関する記載はない。中間転写体を用いる系に於いては、トナー像を感光体のごとき静電荷像保持体から中間転写体に一旦転写後、更に中間転写体から転写材上に再度転写することが必要であり、トナーの転写効率を従来以上に高める必要がある。

【0034】また、中間転写体から転写材への転写効率が悪いため、中間転写体にはクリーニング部材が必要であったが、中間転写体の寿命上好ましくなく、転写効率の改良が求められていた。

30 【0035】更に、特開昭61-279864号公報においてはSF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。しかし、該公報の実施例を行った結果、転写効率が低く、特に中間転写体を用いた画像形成装置に用いた場合の転写効率は不十分であり、更なる改良が必要である。

【0036】更に、特開昭63-235953号公報においては機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかし、中間転写体を用いた画像形成装置に用いた場合の転写効率は未だ不十分であり、更なる改良が必要である。

40 【0037】しかるに、本発明は前述の諸問題を解決した新規なトナー及び中間転写体を用いる画像形成方法を提案するものである。

【0038】本発明の目的は、第1の画像担持体から中間転写体への転写効率、及び中間転写体から第2の画像担持体への転写効率が極めて高い画像形成方法を提供することにある。

50 【0039】本発明の別の目的は、画像の微小部分の転写不良の発生しない、所謂中抜け画像のない、均一、均質な画像品質が、第2の画像担持体である紙やOHPシートの種類に依存することなしに達成される画像形成方

法を提供することにある。

【0040】本発明の更に別の目的は、中間転写体の繰り返し使用による苛酷な耐久使用を行っても中間転写体の特性に変化がなく、初期と同様な特性を維持し得る画像形成方法を提供することにある。

【0041】本発明のその上の目的は、中間転写体表面へのトナーの付着によるフィルミングの発生しない画像形成方法を提供することにある。

【0042】本発明の更にその上の目的は、有機感光体に悪影響を与えず、感光体寿命の長い画像形成方法を提供することにある。

【0043】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の諸目的を達成するために鋭意検討した結果、中間転写体表面の接触角及びすべり抵抗を規定すること、及び用いられるトナーの形状係数を良好な範囲に限定すること等により、前記の目的を達成されることを見出し、本発明の画像形成方法を完成するに至った。

【0044】すなわち、本発明は、第1の画像担持体上に形成されたトナー画像を中間転写体に転写した後、第2の画像担持体上に更に転写する画像形成方法において、該中間転写体表面の水の接触角が 60° 以上、かつすべり抵抗が 200g 以下であり、かつ、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数 $SF-1$ の値が $110 < SF-1 \leq 180$ 、 $SF-2$ の値が $110 < SF-2 \leq 140$ 、かつ $\{(SF-2)-100\} / \{(SF-1)-100\}$ の値が 1.0 以下であり、かつ、該トナーのうち少なくとも1色のトナーは、結着樹脂 100 質量部に対し、磁性体 $30 \sim 200$ 質量部を含有する磁性トナーであり、該磁性トナーの画像解析装置で測定した $SF-1$ の値が $120 \leq SF-1 \leq 160$ 、かつ $SF-2$ の値が $115 \leq SF-2 \leq 140$ であることを特徴とする画像形成方法である。

【0045】第1の画像担持体上に形成された画像を中間転写体に転写した後、第2の画像担持体上に更に転写する電子写真方式の画像形成方法において、上記の本発明の目的を達成するためには中間転写体の表面に十分な潤滑性を与えることが必要である。中間転写体の表面潤滑性によってトナーの付着力が減少するため二次転写性、耐久性が向上し、同時にフィルミングを防止し、感光体の摩耗を低減することができる。そのためには、中間転写体の構成物質中に潤滑剤を添加する方法が良いが、シリコーンオイル等の液状潤滑剤を使用すると時間の経過に伴って中間転写体の表面に潤滑剤が染み出す所謂ブリードを生じ、その染み出た潤滑剤が感光体に付着して感光体表面のひび割れ等の重大な欠陥を引き起こす恐れがある。特にこの傾向は有機感光体を使用した時に顕著となる。従って、本発明では中間転写体表面の水の

接触角、及びすべり抵抗を好ましい範囲に規定することにより、高い転写効率やフィルミングの防止を計ることができるものである。これらの効果は、従来のトナーを用いた場合においてもある程度のレベル向上は期待できるが、本発明のトナーを用いることにより、更に転写性の向上が得られる。従来トナーを用いた場合 90% 前後の転写効率が、 95% 以上、更には $97\% \sim 98\%$ の転写効率を得られることが判明している。

【0046】更に驚くべきことには、本発明の中間転写体及びトナーを用いることにより、前述の中間転写体クリーナ 35 ごときの高価で複雑な装置を用いることなく、第2の画像担持体へ転写した後、中間転写体に残存するトナーを清掃除去できることを見出した。

【0047】すなわち、高離型性表面を有する中間転写体、及び高転写性、高離型性トナーを併用することにより、図7に示されるごとく中間転写体クリーナ 35 の代わりに、バイアスを印加できる中抵抗クリーニングローラ 70 を当該中間転写体 20 に当接するだけで、中間転写体 20 上のトナー 71 をクリーニング除去することができる。

【0048】中間転写体 20 上のトナー 71 はクリーニングローラ 70 を通過する時該ローラ 70 より適当なバイアスが印加される。これにより、トナー 71 は感光ドラム 1 に吸引され易い好ましい電荷を付与され感光ドラム 1 と中間転写体 20 のニップ部を通過することになる。この時、感光ドラム 1 上のトナー画像 72 が、中間転写体 20 上へ印加された一次転写バイアスにより形成された電界により中間転写されると同時に、トナー 71 は上述の電界のもとで感光ドラム 1 上へ回収されることになる。この作用により中間転写体 20 上のトナー 71 は全て感光ドラム 1 へ回収されクリーナ 14 へ収容される。中間転写体 20 表面上からトナーは除去清掃されることになる。更に、次の瞬間、先の清掃された中間転写体表面へ前述のトナー画像 72 が転写されていくことになる。

【0049】このようなクリーニング同時転写という効果は、本発明のごときの高離型、高転写性を有した、トナー及び中間転写体の組み合わせのみによって達成しうるものである。

【0050】トナーの離型性が悪ければクリーニングローラ 70 でどんなに高バイアスを印加し、高電荷を付与してもニップ部で完全にトナーを感光ドラム 1 へ回収することは不可能である。同様に転写効率が低ければ2次転写後の残トナーであるトナー 71 は思いのほか多くなり、やはりニップ部で全てのトナーを回収することはできなくなる。

【0051】中間転写体 20 の離型性についても上述と同様であり、トナー 71 を中間転写体表面から離脱し易い状態を作ることが必要である。

【0052】本発明で用いる高潤滑性粉体としては中間

転写体表面に潤滑性を付与できるものであり、本発明で用いる粉体の潤滑性を判断するためには次の様な方法を用いることができる。

【0053】試験する粉体20質量部と中間転写体表面層に使用される樹脂、例えばウレタンプレポリマー100質量部とを攪拌混合し、硬化剤5質量部を添加混合した後PET板上にスプレー塗布して試験サンプルを作製する。この時トルエン、MEK等溶解しうる混合溶媒により塗料粘度の調整を行い均一な塗装表面が得られる様に注意する。一方、試験する粉体を添加しない以外は同様に比較塗装サンプルを作製する。次に、表面性測定機HEIDON-14DR（新東科学社製）を用いて両者のすべり抵抗を測定する。測定方法としては、測定対象物として未塗装のPET板をASTM平面圧子に固定し、200gfの垂直荷重下で100mm/minの速度で塗装サンプルを水平移動させる。試験サンプルのすべり抵抗が比較サンプルの80%以下であれば試験粉体は高潤滑性粉体と判断できる。

【0054】また一方、前記中間転写体表面の水の接触角が60°以上、かつすべり抵抗が200g以下であるような物性にした場合、トナーの離型性が大きく、転写効率が向上する。このため、耐フィルミング特性も同時に良好となる。また、水との接触角を大きくすることにより、電気抵抗の環境依存性を低減する効果もある。これは、中間転写体表面が疎水性であることから中間転写体が吸湿しにくくなり、使用環境における湿度の影響を受けにくくなるためと推察している。更には、転写効率が向上したことにより、前述のごとくの簡単なクリーニング装置でクリーニングできることから、中間転写体表面への負荷が小さくなり、結果として中間転写体の寿命の向上につながる。中間転写体表面の水の接触角が60°未満、またはすべり抵抗が200gを越えるとトナーの離型性が小さくなり、転写効率の低下、画質の劣化、またはフィルミングの原因となる。

【0055】従って、本発明の目的を達成するためには、前述の特性を有した材料を選択する。例えば下記のもの挙げられるが必ずしもこれらに限定されるものではない。フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素が結合したフッ化炭素及びPTFE、PVDF、ETFE、PFA等の樹脂の様なフッ素化合物の粉体、シリコン樹脂粒子、シリコンゴム、シリコンエラストマー等のシリコン系の粉体、PE、PP、PS、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂及びこれらの化合物、混合物の粉体、球状グラファイト等の粒状炭素、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化鉄等の無機粉体等であり、これらを表面処理したもの、または単独または複数混合して使用することもできる。また、高潤滑性粒子の形状や粒径も特に限定されるものではなく、球状、繊維状、板状、不定型等、潤滑性が得

られればどのような形状でも使用でき、粒径も制限はないものの分散性や表面性を考慮すると0.02~50μmが好ましい。これらの粉体には潤滑性を阻害しない範囲で必要に応じて表面処理を行ってもよい。また、諸特性に問題を引き起こさない範囲で分散剤を使用することもできる。

【0056】本発明の画像形成方法が所望の効果を発揮するためには、これらの本発明の目的を満たした高潤滑性粉体が中間転写体の表面層を構成する物質の全固型分量に対し20~80質量%占めることが必要であり、好ましくは25~75質量%である。含有量が20質量%未満の場合には潤滑性の付与が不十分となり、二次転写効率や耐久性が低下し、トナーのフィルミングが発生する。80質量%を超える場合にはバインダー成分との密着性が不足し、耐久性が低下してしまう。

【0057】中間転写体の表面層を構成する物質を調製するために、このような粉体を樹脂、エラストマー、ゴム等のバインダー中に混合、分散させる方法として公知の方法を適宜用いることができる。バインダー成分がゴムまたはエラストマーの場合にはロールミル、ニーダー、バンバリーミキサー等の装置が用いられ、液状の場合にはボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ペイントシェイカー、ナノマイザーもしくはそれに類する装置を使用して分散できる。

【0058】本発明に用いる高潤滑性粉体は中間転写体の表面に現れていることが必要であり、従って中間転写体の表面層を構成する組成物中に添加することが必要がある。中間転写体が複数の層により構成されている場合には少なくともその最外層中に添加されていなければならない。

【0059】このような表面層を構成することにより、水の接触角及びすべり抵抗を所望の範囲に設定することができるのである。

【0060】本発明に用いる中間転写体として、例えば、円筒状の導電性支持体（芯金）100の外周面上にゴム、エラストマーまたは樹脂よりなる弾性層101を有するローラ形状（図2）、更にその弾性層101の外周面上に一層の被覆層102を有するローラ形状（図3）、またはその弾性層101の外周面上に二層の被覆層102及び103を有するローラ形状（図4）、更には図5に示されるごときベルト形状104と種々の態様の中間転写体から目的、必要に応じて選択することができる。画像の重ね合わせの色ズレ、繰り返しの使用による耐久性を考慮すると、より好ましい中間転写体の形状はローラ形状である。

【0061】円筒状導電性支持体（芯金）は、アルミニウム、鉄、銅及びステンレス等の金属や合金、カーボンや金属粒子等を分散した導電性樹脂等を用いて制作することができ、その形状としては、上述したような円筒状や、円筒の中心に軸を貫通したもの、円筒の内部に補強

を施したもの等が挙げられる。

【0062】中間転写体の弾性層、被覆層を構成するのに使用されるゴム、エラストマー、樹脂類としては、例えば、エラストマーやゴムとしては、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、ニトリルブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エビクロロヒドリンゴム及びノルボルネンゴム等が挙げられる。また、樹脂類としてはポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- α -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体）、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂等が挙げられる。

【0063】弾性層の膜厚は0.5mm以上、更には1mm以上、特に1~10mmであることが好ましい。また、被覆層の膜厚は、下層の弾性層の柔軟性をその被覆層の上のもう一つの被覆層にまたは感光体表面に伝えるために薄膜にすることが好ましく、具体的には3mm以下、更には2mm以下、特に20 μ m~1mmであることが好ましい。

【0064】中間転写体の体積抵抗は $10^1 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、特に、 $10^2 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。更には、表面層の体積抵抗はこれらの範囲内であることが好ましい。

【0065】上記のごとく抵抗を制御するために、本発明の目的を妨げない範囲で弾性層、被覆層に導電剤を適宜含有させることができる。導電剤としては、例えば、各種の導電性無機粒子及びカーボンブラック、イオン系導電剤、導電性樹脂、導電性粒子分散樹脂等を挙げることができる。具体的には、導電性無機粒子として酸化チタン、酸化スズ、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、チ

タン酸ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の粒子に必要な応じて酸化スズ、酸化アンチモン、カーボン等で表面処理を行ったものでこれらの形状も球状、繊維状、板状、不定型等どのような形状でもよい。イオン系導電剤はアンモニウム塩やアルキルスルホン酸塩、リン酸エステル、過塩素酸塩等であり、導電性樹脂としては、4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン及びポリエチレンイミン等が挙げられる。また、導電性粒子分散樹脂としては、カーボン、アルミニウム、ニッケル等の導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂中に分散させたものが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではないが、これらの中でも導電性のコントロールの点から、被覆層の導電剤には導電性無機粒子が好ましい。

【0066】一方、本発明に用いるトナーにおいては形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い1000倍に拡大した2 μ m以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)に導入し解析を行い下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

$$【0067】SF-1 = (MXLNG)^2 / AREA \times \pi / 4 \times 100$$

$$SF-2 = (PERIME)^2 / AREA \times 1 / 4 \pi \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す)形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合いを示している。

【0068】複数のトナー像を現像後転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合においては、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し中間転写体上のトナー量が増加し、従来の不定形黒トナーを用いた場合には、更に転写効率を向上させることが困難となった。更に、一般の磁性を有する黒トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材の間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び/または感光体と中間転写体表面とのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生し転写効率が低下し易い。また、フルカラー画像の生成に於いては黒を含めた4色のトナー像が均一に転写されにくく、更に中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

【0069】トナーの形状係数SF-1が180を越え

るかまたはSF-2が140を越えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、地かぶりや反転かぶりが生じ易い。また、静電像保持体から中間転写体への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、及び中間転写体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。また、SF-1が110未満下のときまたはトナーの形状係数SF-2が110未満のとき、及び $\{(SF-2)-100\} / \{(SF-1)-100\}$ が1.0を越えるときは、一般にクリーニング不良が発生し易い。本発明は上記課題を少なくとも磁性トナーの形状を本発明の範囲にすることで改善したものである。

【0070】更には、SF-1の値が $120 \leq SF-1 \leq 160$ 、かつSF-2の値が $115 \leq SF-2 \leq 140$ であり、粉砕法で製造したトナーが好ましく用いられる。

【0071】また、 $\{(SF-2)-100\} / \{(SF-1)-100\}$ は図8において、原点を通る直線の傾きを示し、好ましくはこの値が0.20~0.95（更には0.35~0.85）であることが、現像性を維持しながら転写性を向上させるために、好ましい。

【0072】また、更に当該磁性黒トナー粒子表面に無機微粉体を有することで、転写効率の向上及び文字やライン画像の転写中抜けが改善される。このとき、BET法によって測定された単位体積あたりの比表面積 S_b と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径(D4)から算出した単位体積あたりの比表面積 S_t ($S_t = 6/D4$)の関係が $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$ かつ、 $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$ であることが好ましく、更に S_b が好ましくは $3.2 \sim 6.8 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、より好ましくは $3.4 \sim 6.3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ である。

【0073】上記比率が3.0倍未満であると転写効率が不十分であり、7.0倍を越えると画像濃度が低下する。これはトナー粒子に添加される無機微粒子がトナー粒子とトナー像担持体との間でスペーサーとして有効に挙動することに因ると考えられる。

【0074】上記範囲のトナーの比表面積はトナー粒子の比表面積とトナー粒子に添加する無機微粉体の比表面積、添加量及び添加混合強度を制御することが達成される。添加混合強度が強過ぎると、無機微粒子がトナー粒子中に埋め込まれてしまい、転写効率の向上が不十分である。

【0075】更に、無機微粉体が有効に使われるためには、トナー粒子の体積あたりの比表面積 S_r が好ましくは $1.2 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、より好ましくは $1.4 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ であり、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から計算される体積あたりの理論比表面積の1.5~2.5倍であることが好ましい。

【0076】また、無機微粉体の添加によって、比表面

積は $1.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上増加することが好ましい。無機微粉体を添加する前のトナー粒子の $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の細孔の積算細孔面積比率が60%細孔半径が 3.5 nm 以下であることが好ましい。この際、トナーのBET比表面積 S_b とトナー粒子のBET比表面積 S_r の比 S_b/S_r の値は2~5の範囲にあることが好ましい。【0077】これらは、トナー粒子に添加される無機微粉体の一次粒径以上の、トナー粒子中の細孔を減ずることによって、該無機微粉体が更に有効に挙動し、転写効率を向上させるものと考えられる。

【0078】比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。また、60%細孔半径は、脱離側の細孔半径に対する積算細孔面積比率曲線から求めた。オートソープ1においては細孔分布の計算はBarrett, Joyner, & Harenda (B. J. H)によって、考えられたB. J. H法で行う。

【0079】本発明においては、多種の転写材に対応させるため中間転写体を設けているため転写工程が実質2回行われるため転写効率の低下は著しくトナーの利用効率の低下を招き問題となる。デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては原稿やCRTの色情報に対応して多量にトナーが乗るため本発明に使用されるトナーは、極めて高い転写性が要求される。本発明は好ましくは黒トナー、より好ましくは磁性黒トナーに適用できるものである。

【0080】更に、高画質化のためより微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は重量平均径が $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均径が $4 \mu\text{m}$ 未満のトナー粒子においては、転写効率の低下から感光体や中間転写体上に転写残のトナーが多く、更に、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となり易く、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9 \mu\text{m}$ を越える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

【0081】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型またはコールターマルチサイザー（コールター社製）等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を $0.1 \sim 5 \text{ ml}$ 加え、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして10

0 μmアーチャーを用いて、2 μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、体積分布から体積基準の重量平均粒径(D4)、個数分布から個数基準の長さ平均粒径(D1)を求めた。

【0082】トナーの真密度はガス置換式密度計Accupyc1330(マイクロメリティックス社製)を用いて測定した。

【0083】また、トナーのガラス転移点T_gは定着性、保存性の観点から50℃～75℃が好ましく、52℃～70℃がより好ましい。

【0084】本発明に用いるトナーのガラス転移点T_gの測定には、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7のような、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いる。

【0085】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、試料を1回昇温させ前履歴をとった後、急冷し、再度昇温速度10℃/min、温度0～200℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0086】本発明のトナーに使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0087】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような

二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0088】また、圧力定着用に供せられるトナー用の結着樹脂としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。これらは単独または混合して用いることが好ましい。

【0089】また、定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトログシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス、及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体等で、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。

【0090】その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ベトログラム等も利用できる。

【0091】本発明に用いるトナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合(内添)、またはトナー粒子と混合(外添)して用いることができ好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとすることが可能である。トナーを負荷電性に制御するものとして、例えば、下記物質がある。

【0092】例えば、有機金属錯体、キレート化合物が

有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。また、正荷電性に制御するものとして下記物質が例示される。

【0093】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独または2種類以上組み合わせ用いることができる。上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましく、この場合これらの荷電制御剤の個数平均粒径は4 μ m以下更には3 μ m以下が特に好ましい。これらの荷電制御剤を現像剤に内添する場合は結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部、特に0.2~10質量部使用することが好ましい。

【0094】また、本発明に用いるトナーに更に添加できる着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、銅-フタロシアニン等が使用できる。

【0095】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤として主として磁性体、更に必要に応じて、カーボンブラック、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0096】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168等が好適に用いられる。

【0097】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

1. ビグメントレット2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、1

44、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ビグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。これらの着色剤は、単独または混合し更には固溶体の状態で用いることができる。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられ、磁性体100部に対して1~20部添加し得る。

【0098】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり樹脂100質量部に対し30~200質量部添加して用いられる。本発明において、磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素等の元素を含む金属酸化物等がある。中でも、四酸化鉄、 γ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、トナー帯電性コントロールの観点か珪素元素またはアルミニウム元素等、他の金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2~30 m^2/g 、特に3~28 m^2/g 、更にモース硬度が5~7の磁性粉が好ましい。

【0099】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状等があるが、8面体、6面体、球形、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては0.05~1.0 μ mが好ましく、0.1~0.6 μ mがより好ましく、0.1~0.4 μ mが特に好ましい。

【0100】磁性体量は結着樹脂100質量部に対し30~200質量部、好ましくは40~200質量部、特に50~150質量部が好ましい。30質量部未満ではトナー搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる傾向であり、更に現像剤トリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向であった。一方、200質量部を越える定着性に問題が生ずる傾向があった。

【0101】また、本発明に用いるトナーに含有される無機微粉体としては公知のものが用いられるが、帯電安定性、現像性、流動性及び保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニア、またはその複酸化物の中から選ばれることが好ましい。更には、シリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは珪素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及びアルコキシド水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、

10

20

30

40

50

SO₃²⁻等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカの場合、製造工程において、例えば塩化アルミニウム、塩化チタン、等の金属ハロゲン化合物を珪素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。本発明に用いられる無機微粉末はBET法で測定した窒素吸着による比表面積が30 m²/g以上、特に50~400 m²/gの範囲のものが良好な結果を与え、トナー100質量部に対してシリカ微粉末を好ましくは0.1~8質量部、より好ましくは0.5~5質量部、特に好ましくは1.0~3.0質量部使用する。また、本発明に用いられる無機微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機珪素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、または、種々の処理剤で併用して処理されていることが好ましい。

【0102】低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコーンオイルで処理されていることが更に好ましい。

【0103】また、転写性及び／またはクリーニング性向上のために一次粒径50 nm以上（好ましくは比表面積が30 m²/g未満）の無機または有機の球状に近い微粒子を更に添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0104】本発明に用いるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、または酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等の研磨剤、または例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等の流動性付与剤、ケーキング防止剤、または例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0105】本発明に用いるトナーを作成するには、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、または染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熟混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散または溶解せしめ、冷却固化、粉碎後、分級及び表面処理を行ってトナー粒子を得、無機微粉体を添加混合することによって本発明に用いるトナーを得る

ことができる。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0106】表面処理としては、粉碎法トナー粒子を水中に分散させ加熱する湯浴法、熱気流中を通過させる熱処理法、機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法等が挙げられるが、本発明においては、機械的衝撃法において処理温度をトナー粒子のガラス転移点T_g付近の温度（T_g±10℃）を加える熱機械的衝撃が、凝集防止、生産性の観点から好ましい。更に好ましくは、トナーのガラス転移点T_g±5℃の範囲の温度で行うことが、表面の10 nm以上の半径の細孔を減じ、無機微粉体を有効に働かせ、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0107】また本発明において、第一の画像担持体に離型性を付与することは転写効率の向上、転写中抜けの防止等に著しく有効である。

【0108】第一の画像担持体表面層に離型性を付与する手段としては、（1）膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、（2）撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、（3）高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する、等が挙げられる。

（1）の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコーン含有基等を導入することにより達成する。

（2）としては、界面活性剤等を添加剤とすればよい。

（3）としては、フッ素原子を含む化合物、すなわちポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等が挙げられる。

【0109】この中でも特にポリ4フッ化エチレンが好適である。本発明においては、（3）の含フッ素樹脂等の離型性粉体の表面層への分散が好適である。

【0110】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を像担持体最表面に設けるか、または、元々樹脂を主体として構成されている有機像担持体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させればよい。添加量は、表面層総質量に対して、1~60質量%、更には、2~50質量%が好ましい。1質量%より少ないとトナー及びトナー担持体の耐久性改善の効果が不十分であり、60質量%を越えると膜の強度が低下したり、像担持体への入射光量が著しく低下したりするため、好ましくない。

【0111】本発明の中間転写体は、例えば以下のようにして製造される。

【0112】まず、円筒状導電性支持体（芯金）としての金属ロールを用意する。ゴム、エラストマー、樹脂等を金属ロール上に熔融成形、注入成形、浸漬塗工またはスプレー塗工等により成形することによって弾性層を設ける。次に、被覆層の材料を弾性層の上に熔融成形、注入成形、浸漬塗工またはスプレー塗工等により成形する

ことによって被覆層を設ける。

【0113】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例中、部は質量部を表わす。

（実施例1）直径182mm、長さ320mm、厚み5mmのアルミニウム製円筒状ローラの表面に、金型を用いて下記配合のゴムコンバウンドをクロスヘッド押し出し成形し、かつ表層を研磨することにより弾性層を有するローラ（1）を得た。

*

塗料配合：

ポリエステルポリウレタンプレポリマー（溶媒含む）

100部（固型分40質量％）

硬化剤（溶媒含む）

50部（固型分60質量％）

高潤滑性粉体 PTFE粒子（粒径0.3μm）

200部

分散助剤（低分子量樹脂）

5部

導電性酸化チタン粒子（粒径0.5μm）

10部

トルエン（溶媒）

80部

【0116】この塗料をローラ（1）の外周面へスプレー塗布して、厚み80μmの被覆層を形成し、その後、90℃で1時間加熱することにより残存溶剤を除去し且つ被膜に架橋を生じさせて強靱な表面層を有する中間転写体（1）を得た。この中間転写体（1）の表面層の全構成成分中に占めるPTFE粒子の割合は塗料中の全固型分量に対し約70質量％であった。この中間転写体（1）を温度23℃、湿度65％の環境下で350mm×200mmのアルミニウム板上に中間転写体（1）の転写面を接触させて置き、中間転写体（1）内面のアルミニウムシリンダーとアルミニウム板との間に高圧電源で1kVの電圧を印加し、電源と直列につないだ1kΩの抵抗体の前後の電位差を測定して電流値に換算し、更に、印加電圧とこの電流値から中間転写体（1）の体積抵抗を求めたところ5.0×10⁷Ωであった。

【0117】また、本実施例に用いられた平均粒径0.3μmのPTFE粒子は、前述の高潤滑性判断テストにおいて、比較サンプルに対して40％であった。

【0118】次に、中間転写体（1）の接触角及びすべ※

〔トナー製造例1〕

・磁性体（平均粒径0.22μm）

120部

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体

（ガラス転移点Tg60℃）

100部

・負帯電性制御剤

4部

・低分子量ポリオレフィン（離型剤）

3部

【0122】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した2軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。該磁性トナー粒子を熱機械的衝撃力（処理温度70℃）により表面処理し、得られた磁性トナー粒子に

50

*【0114】ゴム配合：

NBR 100部

酸化亜鉛 2部

導電性カーボンブラック 10部

パラフィン系オイル 30部

加硫剤 2部

加硫促進剤 3部

【0115】また、下記の処方の塗料を調製した。

※り抵抗は以下の様にして測定して値を得た。

【0119】中間転写体（1）に用いたと同様の塗料を用いて、中間転写体（1）と同様の塗膜をアルミシート上に形成し、被覆層サンプルシートを得、被覆層サンプルシートの接触角をゴニオメーター式接触角測定器（協和界面科学社製）を用いて測定し中間転写体被覆層の接触角とした。また、中間転写体被覆層のすべり性を表面性測定機：HEIDON-14DR（新東科学社製）を用いて測定した。詳しくは、HEIDON-14DRのASTM平面圧子にPETシートを巻き付けて測定対象物とし、被覆層サンプルシートとASTM平面圧子間に200gfの垂直荷重をかけ水平方向に100mm/min.の速度でサンプルシートを移動させたときのPETシートと被覆層サンプルシートのすべり抵抗を測定した。この時の接触角及びすべり抵抗はそれぞれ112°、83gであった。

【0120】一方、磁性トナーとしては、以下の様にして得た。

【0121】

シラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積120m²/g）と0.5質量％の球状シリカ（BET比表面積20m²/g、一次粒径0.1μm）を添加し、混合機にて混合し磁性トナーAを得た。得られた磁性トナーの重量平均粒径が6.5μm、個数平均粒径が5.3μm、SF-1が140、SF-2が129、BET比表面積が5.2m²/cm²であった。また、トナー粒子のBET比表面積

は $1.65\text{ m}^2/\text{cm}^2$ であった。得られた磁性トナーの物性を表1に示す。本発明においては粒径はコールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）を用いて測定した。

【0123】感光体としては 62ϕ のアルミニウムシリンダーを支持体とした。これに、(1)～(4)に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体(1)を作成した。

【0124】(1)導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $15\mu\text{m}$ 。

【0125】(2)下引層：変性ナイロン、及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚 $0.6\mu\text{m}$ 。

【0126】(3)電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $0.6\mu\text{m}$ 。

【0127】(4)電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8：10の質量比で溶解したものを主体とし、更にポリ4フッ化エチレン粉体（粒径 $0.2\mu\text{m}$ ）を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚 $25\mu\text{m}$ 。

【0128】次に、前記の中間転写体(1)、磁性トナーA、感光体(1)を図7に示される画像形成装置に搭載し、以下の条件に基づいて画像形成を行い、転写効率、画質、繰り返し複写による耐久性等の評価、確認を行った。

【0129】中間転写体クリーナ70は、導電性カーボンを分散したウレタンゴムの上層にメトキシメチル化ナイロンに導電性酸化スズを分散させた被覆層を有した、約 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗を有する中抵抗ローラを用い、クリーニング時+2.0kVのバイアスを印加して使用した。

*【0130】作像条件としては静電潜像担持体として感光体(1)のOPCドラムを用いレーザー露光(600 dpi)により暗部電位 $V_D=-600\text{ V}$ 、明部電位 $V_L=-100\text{ V}$ とした。また、黒現像器は図7の現像器Bの位置で用い、黒トナー用担持体として下記の構成の層厚約 $7\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ(R_a) $2.2\mu\text{m}$ の樹脂層を、表面をブラストした直径 16ϕ のステンレス円筒上に形成した現像スリーブを作成した。

【0131】

10	フェノール樹脂	100部
	グラファイト（粒径約 $7\mu\text{m}$ ）	90部
	カーボンブラック	10部

【0132】次いで、感光ドラムと該現像スリーブとの間隙（S-D間）を $300\mu\text{m}$ 、現像磁極 80 mT （ 800 Gauss ）とし、トナー規制部材として厚み 1.0 mm 、自由長 10 mm のウレタンゴム製ブレードを 14.7 N/m （ 15 g/cm ）の線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc}=-450\text{ V}$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{p-p}=1200\text{ V}$ 、 $f=2000\text{ Hz}$ を用いた。

【0133】感光体クリーナ14に用いられる感光体クリーニングブレードとして厚み 2.0 mm 、自由長 8 mm のウレタンゴム製ブレードを 24.5 N/m （ 25 g/cm ）の線圧で当接させた。また、プロセススピードは 94 mm/sec とし、現像スリーブ周速 V_t と感光体周速 V の比 V_t/V を1.5として順方向に回転させた。

【0134】第1の画像担持体である感光ドラム(1)から中間転写体(1)への一次転写効率は96.5%であり、中間転写体(1)から第2の画像担持体である 80 g/cm^2 紙への二次転写効率は97%であった。なお、本明細書において、一次転写効率及び二次転写効率は次式により求めた値である：

* 中間転写体上濃度

$$\text{一次転写効率} = \frac{\text{感光体上転写残濃度} + \text{中間転写体上濃度}}{\text{感光体上転写残濃度} + \text{中間転写体上濃度}} \times 100 (\%)$$

(感光体上転写残濃度 + 中間転写体上濃度)

紙上濃度

$$\text{二次転写効率} = \frac{\text{中間転写体上濃度} + \text{紙上濃度}}{\text{中間転写体上濃度} + \text{紙上濃度}} \times 100 (\%)$$

(中間転写体上濃度 + 紙上濃度)

【0135】その後、繰り返して画像プリント試験を行った。また、そのプリント画像として中抜けのない文字、細線が得られ、ベタ画像についても均一な画質が得られた。1万枚の耐久試験後も初期と同様な画質が得られ、上記と同様の方法で測定した二次転写効率も95%とほとんど低下が見られなかった。2万枚の耐久試験後の中間転写体表面を顕微鏡観察しても、トナーによるフィリングは全く発生せず、良好な結果であった。これらの結果を表2に示す。

【0136】（実施例2）実施例1において高潤滑性粉体として粒径 $1\mu\text{m}$ のシリコン樹脂粒子を使用し、乾

40 燥固化後の表面層中に占める高潤滑性粉体の割合を60質量%に変更した以外は実施例1と同様にして耐久試験を行った。実施例1と同様に良好なフルカラー画像が得られた。その結果を表2に示す。

【0137】（実施例3）実施例1において高潤滑性粉体として粒径 $0.8\mu\text{m}$ のフッ化炭素粒子を使用した以外は実施例1と同様にして耐久試験を行った。実施例1と同様に良好なフルカラー画像が得られた。その結果を表2に示す。

【0138】（実施例4）実施例1において高潤滑性粉体として粒径 $0.05\mu\text{m}$ のシリカ粒子を使用し、乾燥

固化後の表面層中に占める高潤滑性粉体の割合を30質量%に変更した以外は実施例1と同様にして耐久試験を行った。画質は実施例1と若干の差はあるが、ほぼ良好なフルカラー画像が得られた。その結果を表2に示す。

【0139】(実施例5) 実施例1においてPTFE樹脂粒子の乾燥固化後の表面層中に占める割合を20質量%に変更した以外は実施例1と同様にして耐久試験を行った。転写効率と画質は実施例1よりやや劣るが、実用上問題のないフルカラー画像が得られた。その結果を表2に示す。

【0140】(比較例1) 実施例1において高潤滑性粉体を使用しなかった以外は実施例1と同様にして耐久試験を行った。初期から転写効率が劣り、1万枚耐久後は画質、耐久性共問題があることが確認された。その結果を表2に示す。

【0141】(比較例2) 実施例1においてPTFE樹脂粒子の乾燥固化後の表面層中に占める割合を15質量%に変更した以外は実施例1と同様にして耐久試験を行った。初期から転写効率が劣り、1万枚耐久後は画質、耐久性共問題があることが確認された。その結果を表2に示す。

(比較例3)

〔トナー製造例5〕

・磁性体(平均粒径0.22 μ m)

80部

・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

(ガラス転移点T_g68℃)

100部

負帯電性制御剤

3部

・低分子量ポリオレフィン(離型剤)

4部

【0146】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した2軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。得られた磁性トナー粒子に対し0.4質量%のヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径約16nmの乾式シリカ(BET比表面積100m²/g) ※

*に示す。

【0142】(実施例6~8) 下記の磁性トナーB、C、Dを用い実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示す。

【0143】〔トナー製造例2〕無機微粉体として1.5質量%のシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ(BET比表面積120m²/g)と0.5質量%の球状シリカ(BET比表面積5m²/g、一次粒径1.0 μ m)を添加する以外はトナー製造例1と同様にして、磁性トナーBを得た。得られた磁性トナーの物性を表1に示す。

【0144】〔トナー製造例3、4〕無機微粉体としてシリコンオイルで疎水化された一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子(BET比表面積100m²/g)、一次粒径約20nmのアルミナ微粒子(BET比表面積90m²/g)をそれぞれ1.2質量%用いる以外はトナー製造例1と同様にして、磁性トナーC、Dを得た。得られた磁性トナーの物性を表1に示す。

【0145】

※g)を添加し、混合機にて混合し磁性トナーEを得た。得られた磁性トナーの重量平均粒径12 μ mであった。得られた磁性トナーの物性を表1に示す。

【0147】上記の磁性トナーEを用い、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示す。

【0148】

〔外1〕

表 1

	形状係数			磁性トナー物性				トナー粒子物性	
	SF-1	SP-2	SF2-100 SF1-100	BET比表面積 Sb(m ² /cm ³)	密度 (g/cm ³)	理論比表面積 St(m ² /cm ³)	Sb/St	BET比表面積 (m ² /cm ³)	60%平均 細孔半径
トナーA	140	129	0.73	5.2	1.80	0.90	5.8	1.65	1.9
トナーB	140	129	0.73	5.4	1.80	0.90	6.0	1.66	1.9
トナーC	140	129	0.73	4.8	1.80	0.90	5.3	1.65	1.9
トナーD	140	129	0.73	4.3	1.80	0.90	4.8	1.64	1.9
トナーE	158	156	0.97	1.6	1.52	0.60	2.7	1.12	4.3

【0149】

〔外2〕

表 2

	中間転写体					トナー	転写効率(%)			画質 (中抜け)	フィルミング (1万枚後)	中間転写体 クリーナー
	高潤滑性 粒子	含有量 (質量%)	体積抵抗 (Ω)	接触角 (°)	すべり抵抗 (g)		初期 一次	初期 二次	耐久後 二次			
実施例 1	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	A	98.5	97	95	◎	◎	ローラー 当接のみ ◎
実施例 2	シリコーン	60	8.3×10^7	103	120	A	95	96	93	○	○	ローラー 当接のみ ◎
実施例 3	フッ化炭素	70	7.2×10^7	92	140	A	94	97	93	◎	○	ローラー 当接のみ ◎
実施例 4	シリカ粒子	30	2.1×10^7	73	178	A	92.5	95	95	○	○	ローラー 当接のみ ○
実施例 5	PTFE	20	4.0×10^7	91	115	A	93.5	96	94	○	○	ローラー 当接のみ ○

【0150】

* * 【外3】

表 2 (続き)

	中間転写体					トナー	転写効率(%)			画質 (中抜け)	フィルミング (1万枚後)	中間転写体 クリーナー
	高潤滑性 粒子	含有量 (質量%)	体積抵抗 (Ω)	接触角 (°)	すべり抵抗 (g)		初期 一次	初期 二次	耐久後 二次			
比較例 1	なし	0	2.0×10^7	42	285	A	90	83	81	×	×	中間転写体 クリーナー が必要 ×
比較例 2	PTFE	15	2.5×10^7	64	237	A	92	89	88	△×	×	ローラー当 接のみでは 不十分 △×
実施例 6	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	B	97.5	98	96	◎	◎	◎
実施例 7	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	C	98.0	97	95	○	◎	○
実施例 8	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	D	95	97.5	96	○	○	○
比較例 3	PTFE	70	5.0×10^7	112	83	E	83	91	88	△×	△	ローラー当 接では不十分 △×

注 ◎、○、△、△×、×の5段階評価 △以上が実用可能

【0151】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明の画像形成方法によれば、以下のような効果が得られる。

(1) 一次転写効率、二次転写効率共に高い値を得ることができる。

(2) 中抜け画像の発生もなく、良好な画像を得ることができる。

(3) 転写残トナーが少なく、クリーニング装置の小型化ができる。

(4) 転写効率が高いために、耐久によるフィルミングの発生を抑えることができる。

(5) 有機感光体に悪影響を与えず、感光体寿命を長くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるカラー画像出力装置の概略図である。

【図2】本発明に用いる中間転写体の1例の模式断面図である。

【図3】本発明に用いる中間転写体の1例の模式断面図である。

【図4】本発明に用いる中間転写体の1例の模式断面図である。

【図5】本発明に用いるカラー画像出力装置の概略図である。

【図6】中抜け画像を例示する図である。

【図7】本発明に用いるカラー画像出力装置の概略図である。

【図8】SF-1とSF-2の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 感光ドラム

2 一次帯電器

3 画像露光

9 給紙カセット

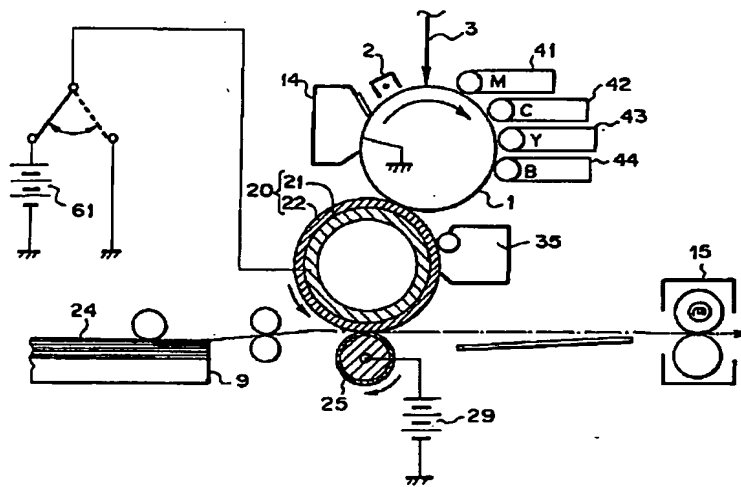
14 感光ドラムのクリーニング装置

50 15 定着器

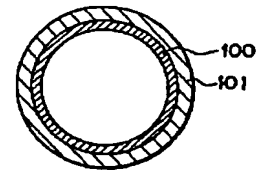
20 中間転写体
 21 芯金
 22 弾性層
 24 転写材
 25 転写ローラ
 29 バイアス電源
 35 中間転写体クリーナ
 41 マゼンタ色現像装置
 42 シアン色現像装置
 43 イエロー色現像装置

* 44 ブラック色現像装置
 61 バイアス電源
 70 クリーニングローラ
 71 残トナー
 72 トナー画像
 100 芯金
 101 弾性層
 102 被覆層
 103 被覆層
 *10 104 ベルト状中間転写体

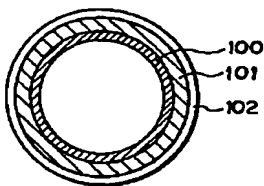
【図1】



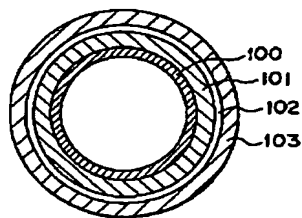
【図2】



【図3】



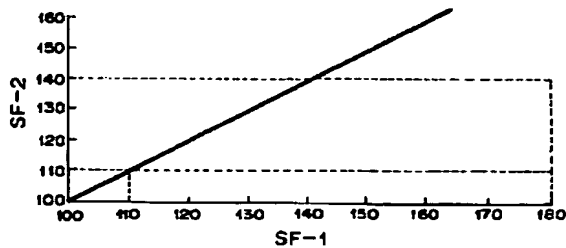
【図4】



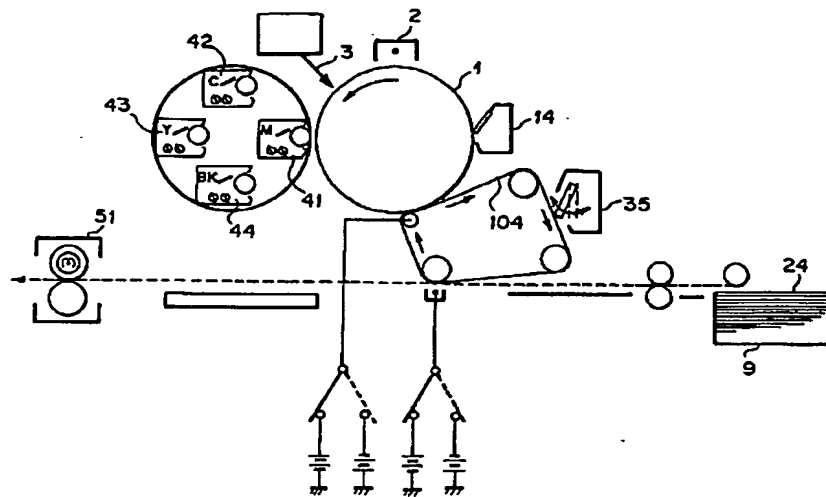
【図6】



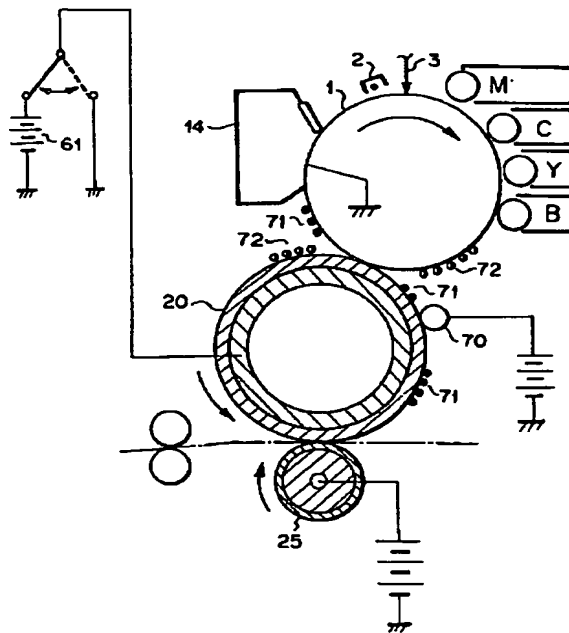
【図8】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 G 9/08
15/16

識別記号
3 7 5

F I
G 0 3 G 15/16
9/08

テーマコード (参考)

1 0 1

(72)発明者 仲沢 明彦
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 田中 篤志
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 草場 隆
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内
F ターム(参考) 2H005 AA02 AA08 AA15 CA12 CB07
CB13 EA05 EA07 EA10 FA06
2H068 AA06 AA21 BB31
2H200 GA15 GA23 GA44 GA47 GA50
GA51 JC02 JC15 JC17 MA02
MA17 MC01 MC05